This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQX 9

/35,6/

Bound
SEP 19 1907

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is $20,000, and of its income three quarters
shall be spent for books and one quarter
be added to the principal.

SCIENCE CENTER LIBRARY

DEPOSITED IN
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY,
BOYLSTON HALL.
2 Oct, 1907

CHEMISCHES
ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

78. JAHRGANG (5. FOLGE. 11. JAHRGANG) 1907. I.

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI.
SEITE 1005—1816.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONS VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1907.

1290
6-2

135.61

SCIENCE CENTER LIBRARY

Chem Lab

Nr. 14. 1907. Bd. I.
S. 1005—1084. 3. April.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Skworzow (V.), Sublimationsapp. 1005.
Machan (K.) u. Neumayer (V.), Automat. Waschapp. für Filterndd. 1005.
Raikow (P. N.), Automat. Waschapp. für Filterndd. 1006.
Grimsehl (E.), App. zum Messen der Zusammendrückbarkeit des W. 1006.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Timmermans (J.), Dissoziation gelöster Stoffe und ihre Reaktionsfähigkeit 1006.
Wigand (A.), Spez. Wärme und spez. Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente 1007. — Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme fester Elemente 1008.
Batschinski (A.), Modifiz. Van der Waalssche Gleichung, am Äthyloxyd geprüft 1008.
Timmermans (J.), Krit. Lösungstemperatur ternärer Gemenge 1008.
Lehmann (O.), Flüss. Krystalle 1008.
Weinberg (B.), Existenz von fl. Krystallen 1009.
Dunstan (A. E.) u. Wilson (R. W.), Viscosität flüssiger Mischungen 1009.
Kohlrausch (F.), Capillarität und Tropfengröße 1009.
Koenigsberger (J.), Elektrizitätszerstreuung 1009.
Davidson (J. G.), Ionisierung von Gasen und Salzdämpfen; Wrkg. glühender Elektroden 1010.
Kinoshita (S.), Spektralanalyt. Beobachtungen an Kanalstrahlen in zus. Gasen 1010.
Lohmann (W.), Zeemansches Phänomen 1011.
Bahrdt (W.), Ausdehnung von Gasen durch Wärme 1011.
König (B.), Reaktionsfähigkeit des N 1011.

Anorganische Chemie.

Fraenkel (A.), Anorgan. Präparate 1011.
Lummer (O.), Inversionstemperatur der Luft 1012.
Fonces-Diacon (H.), Darst. von H_2S 1012.
Milbauer (J.), Synthese des H_2S 1012.
Lenher (V.) und Wolesensky (E.), Selennitrid 1012.

Meyer (E.), Absorption der α-Strahlen von Radiotellur in Metallen 1013.
Brunner (E.), Kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlsgg. 1013.
Dennis (L. M.) u. Isham (H.), Stickstoffwasserstoffsäure 1014.
Kohlschütter (V.) u. Kutscheroff (M.), Ferronitrosoverbb. 1014.
Schmidt (G. C.), Emanation des P 1014.
König (B.) und Zupanec (J.), Umkehrung der Natriumlinie 1015.
Wegscheider (R.) u. Walter, Kaustizierung der Soda 1015.
Richards (Th. W.) und Brink (F. N.), Dichten von Li, Na, K, Rb und Cs 1016.
Guntz (A.), Bas. Lithiumchlorid 1017.
Reichard (C.), Rk. des metallischen Al 1017.
Van Deventer (Ch. M.), Passivität von Al gegen HNO_3 1017.
Schulze (G.), Verh. von Al-Anoden 1018.
Schaeffer (H.), Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln 1018.
Haitinger (L.), v. Lang (V.) u. Ulrich, Nitrate der Yttererden; Cerinitrat 1019.
Rosenheim (A.) u. Frank (P.), Salze des Zirkoniums 1020.
Rosenheim (A.) u. Hertzmann (J.), Zirkoniumtetrachlorid und kolloidales Zirkoniumhydroxyd 1021.
Colson (A.), Kondensierte Chromisulfate 1021. — Besonderer Zustand der Materie bei einem gelösten Chromsalz 1022.
Hort (H.), Umwandlungswärme von Eisen 1022.
Matignon (C.) u. Delépine (M.), Thoriumchlorid, -oxychlorid, -hydrür und -nitrid 1022.
Miller (W.), Zeemaneffekt an Mn u. Cr 1323.
Berthelot (M.), Chem. Wrkgg. v. Ra 1023.
Levin (M.), Eigenschaften des Aktiniums 1024.
Naumann (A), Moeser (L.) u. Lindenbaum (E.), Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger 1024.

Organische Chemie.

Michael (A.), Van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre 1025.
Pictet (A.) u. Khotinsky (E.), Acetylnitrat 1025.
Scholl (R.), Löslichkeit von $AgNO_3$ in Nitrilen 1026.
Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Trisbisdiazomethantetracarbonsäure und Bisdiazomethan 1026.
Rossi (L.), Einw. von NH_3 auf die Itaconund Pyrocinchonanhydride 1028.
Neuberg (C.) u. Mayer (P.), Bildung des Isoserins 1029.
Fouard (E.), Kolloidale Eigenschaften der Stärke 1029.
Guttmann (O.), Kollodiumwolle 1029.
Finger (H.), Abkömmlinge des Cyanurs 1030.
Brissemoret (A.), Derivate des Kaffeins 1030.
Weyl (Th.), Reduktionen mit amorphem P 1030.
Fröhlich (E.), N,N'-Dialkylmethylendiarylamine und Homologe 1030.
Orton (K. J. P.) u. Coates (J. E.), Einfluß des Lichtes auf Diazorkk. 1031.
Franzen (H.), Benzyliden-o-aminophenylhydrazin 1032.
Scheuble (R.), Mischbarkeit von Lösungen der Phenole in wss. Alkalien mit wasserunl. Substanzen 1032.
Grignard (V.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Äthylenmonochlorhydrin und Glycerin α-monochlorhydrin 1033.
Comanducci (E.) u. Pescitelli (L.), Mononitro- und Aminopropiophenone 1034.
Nierenstein (M.), Tannin 1034.
Wahl (A.), Benzoylglyoxylsäureäthylester 1035.
Busch (M.) u. Meussdörffer (E.), Einw. von Mono- und Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine 1035.
Crossley (A. W.) und Renouf (N.), Einw. von Reduktionsmitteln auf 5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol 1038.
Rochussen (F.), Terpene und äther. Öle 1040.
Leach (F. P.), Pinennitrolamin 1040. — Pseudosemicarbid aus Pinen 1040.
Betti (M.), Opt. Spaltung mittels Glucose 1042.
Lippmann (E.) u. Fritsch (R.), Anthracenreihe 1042.
Angelico (F.), Pikrotoxin 1043.
Marchlewski (L.), Chlorophyll und Blutfarbstoff 1044.
Rossi (L.), Einw. von Acet- und Diacetbernsteinsäureester auf Phenetidin 1044.
Emmert (B.), Bildung v. 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon bei gleichzeit. elektrolyt. Redukt. von Lävulinsäure und Nitrobenzol 1045.
Michaelis (A.), Rassmann (W.), Dorn (H.), Hadank, von der Hagen (Th.) u. Wrede (H.), 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon 1045.
Fischer (O.), Tautomerie bei Benzimidazolen 1052.
Gault (H.), Pyranreihe 1053.
Bucherer (H. Th.) und Seyde (F.), Verh. arylierter Naphthylamine gegen Formaldehyd und HNO_2 1053.
Tickle (Th.), Extraktion des Morphins 1054.
Léger (E.), Derivate des Hordenins 1054.
Stollé (R.), Überführ. von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbb. 1055.
Hugounenq (L.) u. Morel (A.), Glucoproteine und Leuceine 1055.
Rona (P.) u. Michaelis (L.), Kolloidal. Natur von Albumosenlsgg. 1055.

Physiologische Chemie.

Guignard (L.), Vork. einer HCN-Verb. bei Passifloren 1056.
Dunstan (W. R.) u. Henry (Th. A.), Bildung der HCN in Pflanzen 1056.
Tunmann, Faulbaum und seine Glucoside 1056.

Hanriot (M.), Giftigkeit v. Stoffen der Tephrosia Vogelii 1056.
Malin-Punkalaidun (A.), Unters. von reifen und unreifen Mohnkapseln auf Alkaloide 1057.
Thoms (H.), Mohnbau und Opiumgewinnung 1057.
Goris (A.) u. Ducher (J.), Entstehung des äther. Öles in den Wurzeln von Primula officinalis 1058.
Weil (R.), Entstehung des Solanins in Kartoffeln durch bakterielle Einw. 1058.
Aron (H.), Lichtabsorption und Eisengehalt des Blutfarbstoffs 1058.
Kutscher (F.) u. Lohmann (A.), Pyridinmethylchlorid im menschlichen Harn; seine Beziehungen zu Tabak und Kaffee 1058.
Delezenne (C.), Einfl. der Wandungen auf die Aktivierung des Pankreassaftes durch Ca-Salze 1059.
Schöndorff (B.) u. Victorow (C.), Einfl. des Alkohols auf hydrolysierende Enzyme 1059.
Asher (L.) u. Rosenfeld (R.), Bindungsverhältnisse v. Stoffen im Blute 1059.
Wiley (H. W.) u. Bigelow (M. D.), Einfluß von Salicylsäure und Salicylaten auf die Verdauung und Gesundheit 1059.
Aronsohn (E.), Erhöhter Eiweißstoffwechsel 1060.
af Kiercker (K. O.), Kreatin und Kreatinin im Stoffwechsel 1060.
Bickel (A.), Einfluß des Morphiums und Opiums auf Magen- und Pankreassaftsekretion 1060.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Pringsheim (H.), Stickstoffernährung der Hefe 1061.
Auclair (J.) u. Paris (L.), Chem. Konstit. des Kochschen Bacillus und seiner Kittsubstanz 1063.

Medizinische Chemie.

Foster (N. B.), Behandlung von Diabetes mit Sekretin 1063.
Dakin (H. D.) u. Ransom (C. C.), Behandlung von Diabetes mellitus mit Sekretin 1063.
Klemperer (G.) u. Umber (H.), Diabetische Lipämie 1063.
Meyer (L. F.) u. Rietschel (H.), Glykokollabbau bei Ernährungsstörungen des Säuglings 1064.
Van der Marck (J. L. B.), Gallenbestandteile in Frauenmilch 1064.
Mancini (St.), Diagnose der Leberinsuffizienz 1064.
Strauß (H.), Indol im Mageninhalt 1064.
Sergi (S.), Heroinismus und Heroinomanie 1064.

Pharmazeutische Chemie.

Rabow (S.), Therapeutische Neuheiten 1064.
Zernik (F.), Arzneimittel 1065.
Ruhemann (J.), Novaspirin 1067.
Fischer (A.), Zersetzlichkeit der H_2O_2-Lsgg. 1067.
Garnier (L.) u. Robert (H.), Fällung des Hg durch Kermes 1067.
Emde (H.), Cresolum crudum 1076.
Franceschini (F.), Absorption der Salicylsäure bei äußerl. Gebrauch v. Salicylpräparaten 1068.

Analytische Chemie.

Earl of Berkeley, Best. der D. von Krystallen 1068.
Crismer (L.), Best. der D. der absoluten Alkohole mit Hilfe ihrer krit. Lösungstemp. 1068.
Thörner (W.), Photograph. Universalapp. 1068.
Richmond (H. D.), Temperaturkorrektur des Zeißschen Butterrefraktometers 1069.
Leturc (E.), Extraktionsapp. zur Best. des Fetts in der Milch 1069.
Auer von Welsbach (C.), Anwendung der Funkenspektra bei Homogenitätsprüfungen 1069.
Goutal (E.), Best. des Heizwertes von Gasen und flüchtigen Fll. 1070.
Aufhäuser (D.), Best. der spez. Wärme von Öl auf elektr. Wege 1070.
Vesterberg (A.), Titerstellung von Säuren durch Mg 1071.
Emich (F.) und Donau (J.), Anwend. von Gespinstfasern in der mikrochem. Analyse anorgan. Stoffe 1071.
Goyaud (A.), Ermittlung der Chloride in Rotweinen 1073.
Duncan (J. B.), Volumetr. Best. der Sb 1073.
Kohn (S.) u. Wessely (L.), Best. der Kieselfluorwasserstoffsäure neben HCl und NaCl in Abwässern der Kieselfluornatriumgewinnung 1073.
Erdmann (H.), Verwend. des Acetylens als Fällungsreagens 1073.
Erdmann (H.) u. Makowka (O.), Best. u. Scheidung des Kupfers durch Fällung der Cuprosalze mit Acetylen 1074. — Abscheid. und Best. des Pd mit Acetylen 1075.
Makowka (O.), Verh. von Edelmetallen gegen Acetylen 1075.
Price (T. S.) u. Judge (G. H. B.), Elektrolyt. Zinkfällung unter Anwend. rotierender Elektroden 1076.
Seaman (W. H.), Ferrocyanidmethode zur Best. von Zink 1076.
Walker (P. H.) und Schreiber (H.), Best. des Zinks, das in Erzen als Carbonat und Silicat enthalten ist 1076.
Funk (W.), Trennung des Zinks von Ni, Co, Fe und Mn durch H_2S 1077.
Guérin (G.), Ggw. von Zink in Alkoholen 1077.
Stǎnek (V.), Best. von Cholin und Betain in pflanzl. Stoffen; Lecithine 1078.
Bial (M.), Farbenrkk. der Pentosen 1078.
Lintner (C. J.), Best. des Stärkegehaltes der Gerste durch Polarisation 1078.
Weehuizen (F.), Van Deensche Blutrk. 1078.

Bohrisch (P.), Verseifung des Bienenwachses 1078.
Buchner (G.), Verseifung des Bienenwachses 1079.
Rossi (L.), Nachweis von Indican im Harn mit Alkalipersulfaten 1079.
Hammarsten (O.), Alménsche und Worm-Müllersche Zuckerprobe 1179.
Pflüger (E.), Zuckerproben v. Hammarsten-Nylander und Worm-Müller 1079.
Webster (M. H.) und Pursel (R. C.), Best. von Strychnin in Nux vomica 1079.
Gordin (H. M.), Best. von Strychnin in Nux vomica 1079.
Farr (E. H.) u. Wright (R.), Best. von Morphin in Opium u. Opiumtinktur 1080.

Technische Chemie.

Jurisch (K. W.), Ammoniaksodaindustrie 1080.
Hanisch (A.), Versuchsergebnisse mit Beton 1080.
Duchemin (R.), Beschaffenheit der zur Denaturierung verwandten Alkohole 1080.
Lorenz (C. F.), Wrkgg. der elektr. Entladung auf die Acetylenflamme 1080.
Dubrisay, Fabrikation der Zündhölzer 1081.

Patente.

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Reinigung von Arsenchlorverbb. enthaltenden Gasen, insbes. von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen 1081*.
Hilbert (H.) und Bayerische Akt.-Ges. für chemische u. landwirtschaftlich-chemische Präparate, Vorrichtung zur Darst. von SO_3 nach dem Kontaktverf. mit Kiesabbränden als Kontaktsubstanz 1082*.
Krause (A.), Darst. von Magnesiumsuperoxyd unter Anwend. von Ammoniumsalzen 1082*.
Merck (E.), Darst. von H_2O_2 1082*. 1083*.
Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Konzentrieren von HNO_3 durch Elektrolyse 1083*.
Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation, Darst. von μ-substituierten Derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure 1084*.

Namenregister.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1084.
Angelico, F. 1043.
Aron, H. 1058.
Aronsohn, E. 1060.
Asher, L. 1059.
Auclair, J. 1063.
Auer v. Welsbach, C. 1069.
Authäuser, D. 1070.
Auld, S. J. 1056.
Bahrdt, W. 1011.
Batschinski, A. 1008.
Bayerische Akt.-Ges. für chemi u. landwirtschaftlich-chem. Präparate 1082.
of Berkeley 1068.
Berthelot, M. 1023.
Betti, M. 1042.
Bial, M. 1078.
Bickel, A. 1060.
Bigelow, M. D. 1059.
Bohrisch, P. 1078.
Brink, F. N. 1016.
Brissemoret, A. 1030.
Brunner, E. 1013.
Bucherer, H. Th. 1053.
Buchner, G. 1079.
Burdett, F. 1031.
Busch, M. 1035.
Coates, J. E. 1031.
Colson, A. 1021.
Comanducci, E. 1034.
Crismer, L. 1068.
Crossley, A. W. 1038.
Curtius, Th. 1026.
Dakin, H. D. 1063.
Darapskv, A. 1026.
Davidson, J. G. 1010.
Delépine, M. 1022.
Delezenne, C. 1059.
Dennis, L. M. 1014.
Donau, J. 1072.
Dorn, H. 1047.
Dubrisay 1081.
Duchemin, R. 1080.
Ducher, J. 1058.
Duncan, J. B. 1073.
Dunstan, A. E. 1009.
Dunstan, W. R. 1056.
Emde, H. 1067.
Emich, F. 1071.
Emmert, B. 1045.
Erdmann, H. 1073. 1074. 1075.
Farr, E. H. 1080.
Finger, H. 1030.
Fischer, A. 1067.
Fischer, O. 1052.
Fonces-Diacon, H. 1012.
Foster, N. B. 1063.
Fouard, E. 1029.
Fraenkel, A. 1011.
Franceschini, F. 1068.
Frank, P. 1020.
Franzen, H. 1032.
Fritsch, R. 1042.
Fröhlich, E. 1030.
Funk, W. 1077.
Garnier, L. 1067.
Gault, H. 1053.
Gordin, H. M. 1079.
Goris, A. 1058.
Goutal, E. 1070.
Goyaud, A. 1073.
Grignard, V. 1033.
Grimsehl, E. 1006.
Guérin, G. 1077.
Guignard, L. 1056.
Guntz, A. 1017.
Guttmann, O. 1029.
Hadank 1047.
von der Hagen, Th. 1049.
Haitinger, L. 1019.
Hammarsten, O. 1079.
Hanisch, A. 1080.
Hanriot, M. 1056.
Henry, Th. A. 1056.
Hertzmann, J. 1021.
Hilbert, H. 1082.
Hort, H. 1022.
Hugounenq, L. 1055.
Isham, H. 1014.
Judge, G. H. B. 1076.
Jurisch, K. W. 1080.
Khotinsky, E. 1025.
Kinoshita, S. 1010.
Klemperer, G. 1063.
af Klercker, K. O. 1060.
Klöffler, H. 1052.
Kobert 1051.
König, B. 1011. 1015.
Koenigsberger, J. 1009.
Kohlrausch, F. 1009.
Kohlschütter, V. 1014.
Kohn, S. 1073.
Krause, A. 1082.
Kutscher, F. 1058.
Kutscheroff, M. 1014.
v. Lang, V. 1019.
Leach, F. P. 1040.
Léger, E. 1054.
Lehmann, O. 1008.
Lenher, V. 1012.
Leturc, E. 1069.
Levin, M. 1024.
Lindenbaum, E. 1024.
Lintner, C. J. 1078.
Lippmann, E. 1042.
Lohmann, A. 1058.
Lohmann, W. 1011.
Lorenz, C. F. 1080.
Lummer, O. 1012.
Machan, K. 1005.
Makowka, O. 1074. 1075.
Malin-Punkalaidun, A. 1057.
Mancini, St. 1064.
Marchlewski, L. 1044.
Matignon, C. 1022.
Mayer, P. 1029.
Merck, E. 1082. 1083.
Meusdörffer, E. 1035.
Meyer, E. 1013.
Meyer, L. F. 1064.
Michael, A. 1025.
Michaelis, A. 1045.
Michaelis, L. 1055.
Milbauer, J. 1012.

Miller, W. 1022.
Moeser, L. 1024.
Morel, A. 1055.
Müller, E. 1026.
Naumann, A. 1024.
Neuberg, C. 1029.
Neumayer, V. 1005.
Nierenstein, M. 1034.
Orton, K. J. P. 1031.
Paris, L. 1063.
Pescitelli, L. 1034.
Pflüger, E. 1079.
Pictet, A. 1025.
Pincussohn, L. 1060.
Price, T. S. 1076.
Pringsheim, H. 1061.
Pursel, R. C. 1079.
Rabow, S. 1064.
Raikow, P. N. 1006.
Ransom, C. C. 1064.
Rassmann, W. 1046. 1048.
Reichard, C. 1017.
Richards, Th. W. 1016.
Richmond, H. D. 1069.
Rietschel, H. 1064.
Renouf, N. 1038.
Robert, H. 1067.
Rochussen, F. 1040.
Römer, F. 1052.
Rona, P. 1055.
Rosenfeld, R. 1059.
Rosenheim, A. 1020. 1021.
Rossi, L. 1028. 1044. 1079.
Ruhemann, J. 1067.
Salpetersäure - Industrie-Gesellsch. 1083.
Schaeffer, H. 1018.
Scheuble, R. 1032.
Schmidt, G. C. 1014.
Schöndorff, B. 1059.
Scholl, R. 1026.
Schreiber, H. 1076.
Schulze, G. 1018.
Seaman, W. H. 1076.
Sergi, S. 1064.
Seyde, F. 1063.
Skworzow, V. 1005.
Staněk, V. 1078.
Stollé, R. 1055.
Strauß, H. 1064.
Thörner, W. 1068.
Thoms, H. 1057.
Tickle, Th. 1054.
Timmermanns, J. 1006. 1008.
Tunmann 1056.
Ullrich 1019.
Umber, H. 1063.
Van der Marck, J. L. B. 1064.
Van Deventer, Ch. M. 1017.
Verein Chem. Fabriken in Mannheim 1081.
Vesterberg, A. 1071.
Victorow, C. 1059.
Wahl, A. 1035.
Walker, P. H. 1076.
Walter 1015.
Webster, M. H. 1079.
Weehuizen, F. 1078.
Wegscheider, R. 1015.
Weil, R. 1058.
Weinberg, B. 1009.
Wessely, L. 1073.
Weyl, A. 1030.
Wigand, A. 1007. 1008.
Wiley, H. W. 1059.
Wilson, R. W. 1009.
Wolesensky, E. 1012.
Wrede, H. 1050.
Wright, R. 1080.
Zernik, F. 1065.
Zupanec, J. 1015.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

21. März 1907.

12 i. F. 20642. **Ozon**, Verfahren zur Darstellung von — durch Elektrolyse wäßriger Flüssigkeiten. Dr. Franz Fischer, Berlin. 13/9. 1905.

12 i. F. 21317. **Sauerstoff**, Verfahren zur Ozonisierung von — oder von Sauerstoff-haltigen Gasgemengen. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 16/2. 1906.

12 i. L. 22786. **Bleich- und Sterilisiermittel**, Vorrichtung zur Erzeugung eines gasförmigen — durch Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens auf Luft. Frederick Henry Loring, London. 16/6. 1906.

12 m. S. 23091. **Thoriumsulfid**, Verfahren zur Darstellung von —. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 21/7. 1906.

12 o. B. 43794. **Carbaminsäureester der Pyrogallol-1,3-dialkyläther**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 181593. Basler Chemische Fabrik, Basel. 6/8. 1906.

12 o. F. 21757. **Aminozimmtsäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 12/5. 1906.

12 q. A. 12701. **4-Nitro-2-chlordiphenylamin**, Verfahren zur Darstellung von — und seinen Homologen. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 20/12. 1905.

12 q. B. 37931. **Oxybenzanthrone**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus z. Pat. 171939. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/8. 1904.

12 q. W. 26332. **Dichloranthraflavinsäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. R. Wedekind & Co., G. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 14/11. 1903.

22 e. F. 22272. **Thioindigorot**, Verfahren zur Herstellung von — und seinen Substitutionsprodukten. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 17/9. 1906.

30 i B. 44709. **Quecksilbersalzlösungen**, Verfahren zur Herstellung von haltbaren, wäßrigen —. Dr. Albert Busch, Braunschweig.

40 a. M. 29115. **Nickel**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Nickelerzen. The Metals Extraktion Limited, London. 7/8. 1906.

53 i. Sch. 23990. **Eiweißstoffe**, Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen — aus Fischen. Julius Schäfer, Bonn. 27/6. 1906.

Klasse:

25. März 1907.

8 m. A. 13070. **Färben von Pelzwerk**, Verfahren zum — u. dgl. Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation. 12/4. 1906.

8 m. C. 14399. **Sulfinfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Präparaten von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 26/2. 1906.

12 i. H 35465. **Stickstoffoxyd**, Verfahren zur Darstellung von — aus einem komprimierten Stickstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen; Zus. z. Anm. H. 32795. Dr. Friedrich Häuser, Kaiserslautern. 31/3. 1905.

12 o. C. 14608. **Fettsäureisobornylester**, Verfahren zur Darstellung von — aus Pinenhydrochlorid oder -bromid; Zus. z. Anm. C. 13918. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 14/5. 1906.

12 o. E. 11057. **Brompräparate**, Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren —; Zus. z. Anm. E. 10860. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 29/7. 1905.

21 b. B. 42854. **Galvanisches Element mit Chlorgas als Depolarisator.** Edouard Buchot, Paris. 18/4. 1906.

26 a. D. 16247. **Leucht- und Heizgas**, Verfahren zur Herstellung von permanentem — durch Überleiten eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und überhitztem Wasserdampf über eine auf Hellrotglut erhitzte, aus einem Metalloxyd bestehende Kontaktmasse. William Joseph Dibdin u. Hermann Charles Woltereck, London. 9/9. 1905.

29 b. H. 37765. **Celluloseprodukte**, Verfahren zur Herstellung von — aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose. Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Hanau. 2/5. 1906.

39 b. S. 19252. **Kleberverbindungen**, Verfahren zur Bearbeitung von — mit Formaldehyd. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 27/2. 1904.

40 a. R. 22591. **Zinn**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Eisenzinnlegierungen (Härtlingen). Robertson & Bease, Hamburg. 10/4. 1906.

53 h. **Margarine**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. S. Mitscherlich, Bremen. 19/4. 1906.

80 b. St. 9413. **Kunststeine**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Anm. St. 9123. Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“ G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim. 27/12. 1904.

Die chemische Fabrik

der Firma Carl vom Bauer in Gruiten

bei Haan gelegen, soll mit sämtlichen Maschinen, elektr. Licht-Anlage und sonstigem Inventar

billig verkauft ev. auch vermietet werden.

Dieselbe ist eingerichtet zur Fabrikation von Kupfer-Vitriol, Pikrin-Säure und hat vollständige Kondensations-Einrichtung für Salpetersäure. Die Fabrik eignet sich auch zu jeder anderen gewerblichen Anlage. Näheres durch den Liquidator **Herm. Flockenhaus, Elberfeld.** [171]

Mineral-wasser-fabrik. **M. 10000 Reinverdienst** m. Herst. alkoholfreier Getr., sow. General-Vertr. Ia Tafelwasser etc. in Hamburg-Altona, best. Lage, leicht z. führ., ist d. Zuf. m. voll. Einrichtg., Pferden, Wag., Masch. neust. Konst., billig f. **M. 28000** zu verk. Ausk. ert. **Ehrich, Hamburg,** Brennerstr. 33 I. [172]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels
Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London

in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,

Chemiker am Militärversuchsamte.

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß -8.

Preis 2 Mark.

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft.

Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen. Das vorliegende Heft bildet den ersten Teil der „Researches on Gun-cotton“ und ist im Original betitelt: „**On the Manufacture and Composition of Gun-cotton**“. Der zweite Teil, „**On the Stability of Gun-cotton**“, ist noch wichtiger und interessanter und wird in kurzer Zeit ebenfalls erscheinen.

Teil II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle — ist im Druck.

APR 17 1907

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 14. 3. April.

Apparate.

V. Skworzow, *Ein neuer Sublimationsapparat* (vgl. Fig. 33). *a* ist eine Glasglocke mit Tubus, die nach oben gekehrt als Kühler dient. Das untere Ende des Reagenszylinders *b* geht durch einen Kork hindurch in das Bad *d*. Röhrchen *c* mit der zu sublimierenden Substanz ist mit einem porösen Kork (*e*) (Kreide, ungebranntes Tonplättchen) oder Pergamentpapier verschlossen; mittels *f* kann das Reagensrohr evakuiert oder mit einem Trockenrohr verbunden werden. In die Glasglocke kann zur Abkühlung auch Kältemischung gebracht werden. (Z. f. angew. Ch. **20**. 109. 18/1. 1097. [12/10. 1906.] Dorpat-Jurjew. Pharmaz. Inst. der Univ.) Bloch.

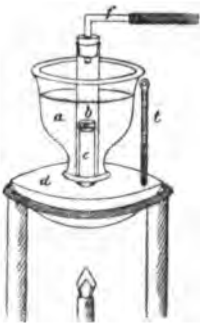


Fig. 33.

Karl Machan u. **Victor L. Neumayer**, *Automatischer Waschapparat für Filterniederschläge*. Vff. haben zwei App., einen mit kontinuierlicher und einen mit periodischer Speisung konstruiert. Das Prinzip der kontinuierlichen Speisung ist kurz folgendes: Der Trichter kommuniziert mit einem Vorgefäße, das wiederum mit einer luftdicht verschlossenen, höher stehenden Speiseflasche in Verbindung steht. Sinkt im Trichter und Vorgefäß der Wasserspiegel unter ein gewisses Niveau, so tritt Luft durch das Verbindungsrohr von Vorgefäß und Speiseflasche in letztere, u. ein entsprechendes Volumen W. aus dieser in Vorgefäß und Trichter. Da der Rand des Vorgefäßes etwas tiefer liegt, als der Trichterrand, ist bei ev. Undichtigkeiten ein Überlaufen des Trichters ausgeschlossen. Das Vorgefäß erfüllt so den Zweck eines Sicherheitsventils und verhindert ein Aufwirbeln des Trichterinhaltes während der Speisung. Bei der periodischen Füllung ist der Vorgang folgender: Sinkt im Trichter und Vorgefäß der Wasserspiegel unter ein gewisses Niveau, so tritt auch hier Luft in die Speiseflasche, und aus dieser W. in eine Regulierflasche. Ist in dieser der Oberwasserspiegel, der sich nach dem Wasserquantum einer Trichterfüllung richtet und durch ein Luftrohr reguliert werden kann, erreicht, so wird die Luft abgesperrt, und das W. steigt im Luftrohr und im Verbindungsheber mit dem Vorgefäße. Ist das W. bis zum Scheitel des Hebers gestiegen, so fällt es jenseits ab, füllt Vorgefäß und Trichter und versperrt schließlich im Vorgefäß den Luftzutritt zur Speiseflasche, wodurch die Füllung von Regulierflasche, Vorgefäß und Trichter wieder unterbrochen wird. Auch hier liegt der obere Rand des Vorgefäßes etwas tiefer als der Trichterrand. Da das Verbindungsrohr von Vorgefäß u. Speiseflasche wegen der capillaren Kräfte nicht zu eng gewählt werden darf, ist zur Dämpfung event. Stöße oben eine Kugel angeblasen. Um der Luft den Eintritt zu erleichtern, lehnt das Rohr schief an der Wand des Vorgefäßes. (Chem.-Ztg. **31**. 113—15. 2/2.) Geitz.

P. N. Raikow, *Automatischer Waschapparat für Filterniederschläge.* Gegenüber der Veröffentlichung von MACHAN und NEUMAYER (vgl. vorst. Referat) weist Vf. darauf hin, daß er bereits vor 13 Jahren (Chem.-Ztg. **17**. 1565; C. **93**. II. 1073) einen bedeutend einfacheren und viel wirksameren App. für obigen Zweck konstruiert hat. (Chem.-Ztg. **31**. 247. 6/3. [24/2.] Sophia.) HAHN.

E. Grimsehl, *Ein Apparat zum Messen der Zusammendrückbarkeit des Wassers.* Aus einem weiten Glasgefäß wird das W. durch Aufsetzen einer eingeschliffenen Glasröhre mit engem, innerem Querschnitt in die Höhe getrieben, so daß der Stand seiner jetzt kleinen Oberfläche an einer mit der engen Röhre verbundenen Skala abgelesen werden kann. Dann erniedrigt man mittels einer einfachen Vorrichtung den Druck über dem W. und beobachtet das Ansteigen der Wassersäule zugleich mit dem Sinken des Druckes. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 7—8. Jan. Hamburg.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Timmermans, *Die Beziehungen der Dissoziation gelöster Stoffe und ihrer Reaktionsfähigkeit.* OSTWALD legt im Anschluß an HITTORF dem Parallelismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Reaktionsfähigkeit große Bedeutung bei, hält die Reaktionsfähigkeit für „eines der wichtigsten Mittel, um den Ionisationszustand zu entdecken", und kommt weiter zu dem Schluß, daß es eine rasch verlaufende Rk. nur innerhalb ionisierender Mittel gibt. Dagegen läßt sich gelten machen, daß fl. F selbst bei —210° mit H sofort reagiert, ohne daß man doch F u. H als Elektrolyte ansprechen darf. So kommt Vf. dazu, sich zwei Fragen zu stellen: 1. Reagieren alle leitenden Lsgg. augenblicklich oder rasch? 2. Sind alle isolierenden Lsgg. unfähig, miteinander zu reagieren? Die erste Frage ist für die Mehrzahl der untersuchten Fälle unbedingt zu bejahen. Von den zwei Arten Ausnahmen, die bekannt sind, ist die eine, zu der z. B. das Ausbleiben eines Nd. bei der Einw. von $AgNO_3$ auf Chloride bei Ggw. von Ammoniak zählt, mittels Annahme komplexer Ionen erklärt werden, während für die andere, das Ausbleiben jeder Rk. bei sehr niederer Temperatur, das experimentelle Material noch nicht genügt. Für die Beantwortung der zweiten Frage steht ein geringeres Material zur Verfügung. Die Reaktionsunfähigkeit des im W. nicht dissoziierten $Hg(CN)_2$ gegenüber der Reaktionsfähigkeit des leitenden $HgCl_2$ z. B. spricht für die OSTWALDsche Auffassung. Vf. aber hat in nicht dissoziiertem System, unter Verwendung von reinem u. trockenem Ä., Methylalkohol u. Bzl. als Lösungsmittel H_2S und $HgCl_2$ aufeinander wirken lassen und augenblicklich einen weißen Nd. ($HgCl_2 + 2H_2S$) erhalten und auch KAHLENBERG (The Journ. of Physical Chem. **6**. 1; C. **1902**. I. 1039) ist zu der Auffassung gekommen, daß in Isolatoren augenblickliche Rkk. eintreten können.

Die Theorie von WALKER (J. Chem. Soc. London **85**. 1082; C. **1904**. II. 975), eine Umschreibung der älteren Hypothesen von CIAMICIAN und BRÜHL, ist der OSTWALDschen gerade entgegengesetzt, aber nach den zahlreichen von KAHLENBERG u. LINCOLN einerseits und WALDEN andererseits gesammelten Tatsachen auf einer sehr unsicheren Grundlage aufgebaut. Wenn BRÜHL glaubt, daß jedes Lösungsmittel mit ungesättigten Atomen dissoziierende Kraft hat, so muß gesagt werden, daß auch die Symmetrie des Moleküls, die Stellung des Moleküls u. seiner Elemente in den homologen Reihen oder im periodischen System, der Grad der Polymerisation, das V. beweglicher H-Atome etc. mit in Betracht zu ziehen sind.

Ohne daß in der Literatur etwas von Additionsprodd. der halogenierten KW-stoffe bekannt wäre, zeigten sich *Äthylbromid*, *-chlorid* und *Methylchlorid* als stark

dissoziierende Mittel, wie Vf. bei Vers. mit $HgCl_2$, $AlCl_3$ und $FeCl_3$ beobachten konnte. Vf. erklärt sich die dissoziierende Kraft des Methylchlorids als eine Folge seiner asymm. Struktur und der Einfachheit seiner KW-stoffkette. Das *Methylal* ist ein sehr gutes Lösungsmittel für gewisse Metallsalze [$FeCl_3$, $HgCl_2$, $Cd(NO_3)_2$ etc.], zeigt aber keine Spur Leitfähigkeit, obwohl es zwei zweiwertige O-Atome enthält; es verhält sich wie die einfachen Äther. Das *Dimethylamin* liefert mit $HgCl_2$ u. $FeCl_3$ wenig oder nicht leitende Lsgg., obwohl es mit $FeCl_3$ ein braunschwarzes, wl. Additionsprod. bildet; wenn es aber im allgemeinen doch noch stärker ionisiert als das Trimethylamin, so erklärt sich das mit seiner unsymm. Struktur. WALDEN hat beobachtet, daß KBr in Br eine nicht leitende Lsg. bildet, u. dasselbe hat Vf. für KJ in fl. J und KCl in fl. Cl gefunden. Trotzdem wird mit der kryoskopischen Methode das Mol.-Gew. der Jodsalze in J höher als berechnet gefunden, und Vf. glaubt das einfachster Weise nur mit der Annahme additioneller Verbb. wie KJ_3 und KJ_5 erklären zu können. Alle diese Tatsachen führen den Vf. zu der Ansicht, daß man solch' verwickelte Vorgänge, wie sie sich in Lsgg. abspielen, nicht mit einem einzigen Satz erklären kann. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 305 bis 313. Sept. 1906. Brüssel. Lab. de l'Inst. Solvay. Parc LÉOPOLD.) LEIMBACH.

Albert Wigand, *Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente.* Die kinetische Theorie fester Körper ist noch wenig entwickelt; BOLTZMANN und RICHARZ haben Ansätze hierzu geliefert, die zu einer

Substanz	Modifikationen	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	Temperatur (z. spez. W.)
Kohlenstoff . . .	Diamant	3,518	0,1128	10,7
. . .	Graphit	2,25	0,1604	10,8
. . .	Gaskohle	1,885	0,2040	24—68
. . .	krystallinisch	2,535	0,2518	0—100
Bor	amorph	2,45	0,3066	0—100
. . . . . .	krystallinisch	2,49	0,165	21
Silicium	amorph	2,35	0,214	21
Phosphor	rot	2,296	0,1829	0—51
. . . .	gelb	1,828	0,202	13—36
Schwefel	rhombisch	2,06	0,1728	0—54
. . . .	monoklin	1,96	0,1809	0—52
. . . .	amorph unl.	1,89	0,1902	0—53
. . . .	amorph lösl.	1,86	0,2483	0—50
Arsen	grau	5,87	0,0822	0—100
. . . . . .	schwarz	4,78	0,0861	0—100
Selen	krystallinisch	4,8	0,0840	22—62
. . . . . .	amorph	4,3	0,1125	21—57
Tellur	krystallinisch	6,3	0,0483	15—100
. . . . . .	amorph	6,0	0,0525	15—100
Zinn	weiß	7,30	0,0542	0—21
. . . . . .	grau	5,85	0,0589	0—18

Ableitung des Gesetzes von DULONG und PETIT führten (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **63**. Abt. 2. 731. 1871; Ann. der Physik [3] **48**. 708; **67**. 704; C. **1900**. I. 1195). Die RICHARZsche Theorie sagt voraus, daß Abweichungen von diesem Gesetz bei denjenigen Elementen vorkommen müssen, die ein kleines Atomvolumen besitzen. Ferner folgt, daß bei allotropen Modifikationen die größere spezifische Wärme mit der kleineren Dichte verbunden ist. Faßt man den fl. Zustand als allotrope Form auf, so ist diese Regel mit Ausnahme von W. und Wismut durchweg bestätigt. Zur Prüfung des Gesetzes an den festen Allotropien

mußten eine größere Reihe von Neubestst. ausgeführt werden. Zur Best. der spez. Wärme diente das Eiscalorimeter, die Einzelheiten der sorgfältig ausgearbeiteten Methode müssen im Original nachgelesen werden. Neubestst. von spez. Wärme und D. wurden für die verschiedenen Modifikationen von *Arsen*, *Schwefel*, *Phosphor* und *Zinn* vorgenommen, die übrigen Zahlen der obigen Tabelle sind der Literatur entnommen.

Die RICHARZsche Theorie wird also durchweg bestätigt. (Ann. der Physik [4] **22**. 64—98. 28/12. [25/10.] 1906. Physik. Inst. Marburg.) SACKUR.

Albert Wigand, *Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente* (vgl. vorsteh. Ref.). Die RICHARZsche Theorie sagt voraus, daß die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur um so größer ist, je weniger das betreffende Element dem DULONG-PETITschen Gesetze folgt. Je höher die Temperatur ist, um so besser wird dieses Gesetz im allgemeinen erfüllt sein. Um diese Beziehungen zu prüfen, trägt Vf., soweit Zahlenmaterial in der Literatur vorliegt, nach der Methode von BEHN (Ann. der Physik [3] **66**. 237; [4] **1**. 257; C. **98**. II. 1236) die spez. Wärmen als Abszissen, die zugehörigen Temperaturen als Ordinaten auf. Die erhaltenen Kurven geben eine Fülle von interessanten Beziehungen, auf die hier nur hingewiesen werden kann. Die RICHARZsche Theorie wird im allgemeinen bestätigt. (Ann. der Physik [4] **22**. 99—106. 28/12. [2/11.] 1906. Physik. Inst. Marburg.) SACKUR.

A. Batschinski, *Abhandlungen über die Zustandsgleichungen: 3. Modifizierte Van der Waalssche Gleichung am Äthyloxyd geprüft.* (Fortsetzung von Ann. der Physik [4] **19**. 310; C. **1906**. I. 1075.) Die vom Vf. früher entwickelte Zustandsgleichung läßt sich auf die Messungen von AMAGAT (Ann. Chim. Phys. **29**. 517), sowie von RAMSAY und YOUNG (Phil. Trans. **178**. Serie A. 85. 1887) nicht anwenden. Durch eine geringe Transformation erhält man jedoch eine Formel, die die Beobachtungen gut wiedergibt. (Ann. der Physik [4] **21**. 1001—12. 14/12. [1/10.] 1906.) SACKUR.

J. Timmermans, *Die kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen.* Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Abhandlung sind bereits früher referiert worden (Z. f. Elektroch. **12**. 644; C. **1906**. II. 1231). Nachzutragen ist vor allem der allgemeine Beweis des Satzes, daß ein Stoff, der in zwei Flüssigkeiten l. ist, ihre gegenseitige Löslichkeit stets erhöht. Die Anwendung dieses Prinzips auf wenig l. Fll. ermöglicht es häufig, ihren kritischen Punkt bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen.

Das experimentelle Material behandelt die Systeme: W. + *Phenol*, W. + *Bernsteinsäurenitrit*, W. + n. *Buttersäure*, *Hexan* + *Nitrobenzol*, W. + *Triäthylamin*, W. + n. *Propylalkohol*, W. + *Pyridin*, W. + *sek. Butylalkohol*. Als Zusätze, die die kritische Lösungstemperatur verändern, werden eine große Anzahl von Salzen und von organischen Stoffen benutzt. Die Einzelergebnisse sind im Referat nicht wiederzugeben. Das beste Mittel zur Feststellung des kritischen Punktes ist die sogenannte kritische Trübung. (Z. f. physik. Ch. **58**. 129—213. 19/2. 1907. [1/7. 1906.] Prag. Phys.-chem. Inst. d. Deutschen Univ.) SACKUR.

O. Lehmann, *Über flüssige Krystalle. Erwiderung auf die Äußerungen der Herren E. Riecke, B. Weinberg, W. Nernst und K. Fuchs.* Es gibt in der Theorie homogene und inhomogene Krystalle, in praxi kommen homogene Krystalle, sobald sie endliche Ausdehnung haben, nicht vor. Plastische Veränderungen von Krystallen sind lange und in großer Zahl bekannt; auch ist allgemein angenommen, daß ein

plastisch deformierter Krystall ein Krystall bleibt. Ein Krystall wächst unter Beibehaltung seiner Anisotropie; das ist eines der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale gegen einen amorphen Körper. Bezeichnet man die fl. Krystalle als „anisotrope Fll.“, so schließt die Definition die Wachstumsfähigkeit nicht ein. Es sind vielmehr Aggregate fl. Krystalle. Zwischen fl. Krystallen, die klar durchsichtig sind, und krystallinischen Fll., die trübe sind, ist wohl zu unterscheiden. — NERNSTs Ansicht, daß die trübe Fl. aus einer Emulsion zweier begrenzt mischbarer, tautomerer Formen der betreffenden Verb. besteht, erklärt nicht alle Beobachtungen zwanglos. Die fl. Krystalle haben im allgemeinen Polyederform, nach NERNST müßten sie kugelig sein; ferner sind die fl. Krystalle selbst für das Ultramikroskop durchsichtig. NERNSTs Auffassung erklärt die Doppelbrechung nicht. Die auch in Krystalltropfen beobachtete ausgezeichnete Richtung kann in einer Emulsion zweier Fll. nicht vorkommen, ebensowenig Dichroismus, die schwarzen Kreuze und Streifen bei gekreuzten Nikols und andere kompliziertere Erscheinungen, wie Richtung der Achsen, Orientierung durch den Magnetismus.

Vf. erkennt für die festen, homogenen Krystalle die Raumgittertheorie an, aber nicht die Kontinuitätstheorie. Ein allmählicher Übergang einer krystallinischen in eine isotrope Fl. ist noch nicht bekannt geworden. (Physikalische Ztschr. 8. 42—51. 15/1. 1907. [21/11. 1906.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Boris Weinberg, *Über die theoretische Möglichkeit der Existenz von flüssigen Krystallen.* Der Unterschied zwischen krystallinisch und amorph und zwischen fest und fl. ist ein ganz anderer, so daß es im Prinzip wohl fl. Krystalle geben kann. Ferner wird gezeigt, daß zwischen festen und fl. Körpern, sowie zwischen krystallinischen und amorphen kein qualitativer Unterschied in den Gesetzen der Kräfte und in ihren Größen vorhanden ist, daß vielmehr all die Unterschiede nur quantitativen Charakters sind. Als einziges Merkmal des krystallinischen Zustandes bleibt die Verschiedenheit der Eigenschaften in verschiedenen Richtungen, die nicht an den festen Zustand gebunden zu sein braucht. (Physikalische Ztschr. 7. 831—32. 8/11. [28/9.] 1906. St. Petersburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Ernest Dunstan u. Robert William Wilson, *Die Viscosität flüssiger Mischungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. bestimmen die Vff. die Viscositätskonzentrationskurve für Gemische von W. u. H_2SO_4. Sie finden ein wohl definiertes Maximum bei H_2SO_4, H_2O und ein Minimum bei $3H_2SO_4$, $2H_2O$. Die Vff. diskutieren dann das allgemeine Verhalten von Lsgg. hinsichtlich der Viscosität und zeigen, daß man das *Molekulargewicht* einer Fl. bestimmen kann, wenn man weiß, zu welcher chemischen Reihe dieselbe gehört, u. die Viscosität kennt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 308—9. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London 91. 83—91. Jan. 1907. East Ham Techn. College. Univ. College.) POSNER.

Friedrich Kohlrausch, *Über Capillarität und Tropfengröße.* Nachtrag (vgl. Ann. der Physik [4] 20. 798; C. 1906. II. 845). Dem Vf. war die ausführliche experimentelle und kritische Unters. von GUYE u. PERROT (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 11. 225 u. 345) entgangen. Es wird nunmehr nachgewiesen, daß die Messungen dieser Forscher mit den bereits früher besprochenen Resultaten von Lord RAYLEIGH u. LOHNSTEIN in guter Übereinstimmung stehen. (Ann. der Physik [4] 22. 191—94. 28/12. [5/11.] 1906. Marburg.) SACKUR.

J. Koenigsberger, *Über die Elektrizitätszerstreuungen an verschiedenen Orten.* Vf. mißt mit einem leicht transportablen Instrument mit vernickeltem Zerstreuungskörper ohne Schutzzylinder (Größe des App. 7 × 4 × 4 cm; Gewicht 300 g). An-

fangsladung 180 Volt; Abhängigkeit vom Wind zu vernachlässigen. Die mittlere Zerstreuung in Freiburg i. Br. ist etwa 2,9. Vf. mißt auf dem Meer bei Nebel kleine Zerstreuungen, bei ruhigem Wetter kleine Unipolarität, nach hohem Seegang (Zerstäubungselektrizität) sehr starke Zerstreuung und Unipolarität. Auf der (mexikanischen) Hochebene beobachtete er starke Zerstreuung, doch geringer, als z. B. in der Schweiz beobachtet worden ist. Relativ gering ist die Zerstreuung am Popokatepetl, der seiner Gestalt nach ein Sammelort für positive Ionen sein sollte. Die vulkanischen Prodd. zeigen keine Radioaktivität. In den großen mexikanischen Silberminen ist die Zerstreuung gering, so daß auch dort keine radioaktiven Substanzen anstehen. Abnorm hohe Werte (bis 60 % Verlust in der Minute) beobachtete Vf. im Grand Cañon, speziell am Red Wall-Sandstein. Ob einzelne sedimentäre Schichten des Carbons radioaktive Stoffe enthalten, oder ob eine lichtelektrische Wrkg. vorliegt, ließ sich nicht entscheiden. (Physikalische Ztschr. 8. 33—35. 15/1. 1907. [15/12. 1906.] Freiburg i. Br. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. G. Davidson, *Bemerkungen über die Ionisierung von Gasen und Salzdämpfen. — Die Wirkung glühender Elektroden.* (Cf. Physikalische Ztschr. 7. 108; C. **1906**. I. 890.) MARX gegenüber (Physikalische Ztschr. 7. 228; C. **1906**. I. 1394) betont der Vf., daß seine Flammentemperaturen hoch genug waren, um die Aussendung negativer Ionen aus den Metallen hervorzurufen. Eine Pt-Kathode in einer Flamme enthält in sich einen erheblichen Betrag okkludierten Materials, das durch die hohe Temperatur fortgesetzt ionisiert wird. Eine Kathode kann der Salzflamme nur wenig Salzionen entziehen. Die Ionisierung der okkludierten Salzteilchen spielt also eine große Rolle. Pt und Pd okkludieren und ionisieren die meiste Substanz. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen ist meist zu groß angegeben (60 bis 200 cm/sek.). Der von LENARD für Lithiumionen gefundene Wert 0,08 cm/sek. dürfte von der richtigen Größenordnung sein. Die Aufnahme positiver oder negativer Ionen seitens einer Elektrode wird durch Erhitzen der Elektrode nicht erleichtert.

Vf. verwendet reine, zentrale Metallelektroden (Messingröhre, darin ein Pt-Draht, der nötigenfalls elektrisch geheizt wird). Bringt man ein Alkalisalz in die Flamme, so erhält man starke Ströme, wenn der erhitzte Draht Anode ist, bei Erdalkalisalzen muß er Kathode sein. Auf diese Weise lassen sich minimale Spuren der Metalle nachweisen. Ein Pt- oder Pd-Draht läßt sich sehr viel schneller reinigen, wenn man ihn in geladenem Zustande erhitzt als in ungeladenem. Vf. untersucht den Strom, der von einer h., mit Salz überzogenen Elektrode zu einer k. Elektrode geht. Er verwendet rauchende Salze, die sich an der anderen Elektrode absetzen. Mit Alkalisalzen bildet sich der Nd. schneller, wenn die h. Elektrode Anode ist, bei Erdalkalisalzen, wenn die h. Elektrode Kathode ist. Ein mit einem Erdalkalisalz überzogener Draht bewirkt in der Flamme und in der Luft einen großen Verlust negativer, aber kaum positiver Elektrizität. Alkalimetalle verhalten sich in der Flamme ebenso; wird der Draht aber ohne direkte Flammeneinw. erhitzt, so verhält er sich umgekehrt. Der Vf. sucht diese Anomalie aufzuklären. (Physikalische Ztschr. 7. 815—20. 8/11. [10/9.] 1906. Univ. of California.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Kinoshita, *Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen.* Aus dem DOPPLERschen Effekt an den Kanalstrahlen folgt, daß die Träger des Linienspektrums der elementaren Gase die Kanalstrahlenteilchen selbst sind. Der Vf. untersucht Acetylen, Leuchtgas, Stickoxyd u. CO_2; die Gase werden möglichst trocken eingefüllt u., da sie rasch dissoziieren, öfters erneuert, um Gasdruck u. Kathodenfall konstant zu erhalten. Im Acetylen sind die Kanalstrahlenteilchen teils einwertige, positive Wasserstoffionen, teils die Träger der Kohlenstofflinie

4267,5, wahrscheinlich ein einwertiges Kohlenstoffion. Dann ist die maximale Geschwindigkeit 1,43 $\times$ 10^7 cm/sek. und die spezifische Ladung 5,1 $\times$ 10^3 elm. Einh. Mit Leuchtgas erhält man graue Kanalstrahlen. Nur die Wasserstofflinien, die Kohlenstofflinie 4267,5 und die Stickstofflinie 3995,3 zeigen den DOPPLERschen Effekt. Beim Stickoxyd, das sich sehr rasch zers., wobei die Farbe von Grau in Blau umschlägt, zeigen nur die H- u. N-Linien den Effekt. Beim CO_2 gibt wieder die Kohlenstofflinie 4267,5 einen deutlichen Effekt; es errechnet sich eine maximale Geschwindigkeit von 2—3,5 $\times$ 10^7 cm/sek. und eine spezifische Ladung von 5—7 $\times$ 10^3 elm. Einh. Bei keiner Verb. zeigt eine Bande (elementarer oder komplexer Natur) den DOPPLERschen Effekt. Auch in Verbb. sind die Kanalstrahlenteilchen positive Atomionen. (Physikalische Ztschr. 8. 35—38. 15/1. 1907. [14/12. 1906.] Göttingen. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilhelm Lohmann, *Beiträge zur Kenntnis des Zeemanschen Phänomens.* Vf. untersucht die Hauptlinien der Spektren von Na, Hg, He, Ne und Kr mit dem Stufengitter mit u. ohne Magnetfeld. Die beiden Na-Linien sind ohne Magnetfeld einfach; im Magnetfeld beobachtet er die bisher bekannten Aufspaltungen, die sich selbst bei den stärksten Feldern nicht weiter vermehren, also wohl endgültig sind. Beim He stimmen die Beobachtungen des Vfs. nicht durchweg mit früheren überein.

Eine dem He zugeschriebene Linie $\lambda = 6678$ kommt dem Ne zu; eine grüne Doppellinie bei 5400 existiert nicht, bei $\lambda = 6335$ besitzt Ne eine starke Linie. Im Magnetfeld können 12-, selbst 15-fache Trennungen beobachtet werden. Kr ist zur Beobachtung ungeeignet. (Physikalische Ztschr. 7. 809—11. 8/11. [Okt.] 1906. Halle a/S. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilhelm Bahrdt, *Einige Schulversuche zur Ausdehnung von Gasen durch die Wärme.* Vf. hat für den Schulunterricht auf der Oberstufe einige quantitative Verss. zusammengestellt, deren Zweck im nachfolgenden angedeutet ist: 1. Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumen einer abgeschlossenen Luftmenge. — 2. Best. des Ausdehnungskoeffizienten α durch Messung der beim Abkühlen erfolgten Kontraktion eines abgesperrten Luftvolumens. — 3. Dasselbe durch direkte Messung der Ausdehnung eines erwärmten Luftvolumens bei konstantem Druck. — 4. Nachweis des GAY-LUSSACschen Gesetzes, daß alle Gase denselben Ausdehnungskoeffizienten haben. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 20. 17—23. Jan. Groß-Lichterfelde.) LEIMBACH.

Berthold König, *Experimenteller Nachweis der Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs.* Die B. des Mg_3N_2 läßt sich sehr anschaulich machen, wenn man etwa 50 ccm zu einem Bündel zusammengerolltes Mg-Band anzündet und rasch mit einem großen Becherglas überdeckt. Will man auch das gleichzeitige Verschwinden des N der Luft zeigen, so befestigt man das Mg-Bündel durch einen Fe-Draht an einer auf W. schwimmenden großen Korkscheibe und stülpt dann eine große Flasche mit abgesprengtem Boden darüber. Wegen der großen Hitze springen Becherglas und Flasche bisweilen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 20. 29. Jan. Göding, Mähren.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Adolf Fraenkel, *Anorganische Präparate als Übungsbeispiele für den Laboratoriumsunterricht.* In derselben Weise wie früher (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 13. 115; C. 1903. II. 480) bespricht Vf. die Darst. von SO_2Cl_2, $K_4Fe(CN)_6$, $SiCl_4$, $SiMg_2$, NH_4HS, $H_3Co(CN)_6 + H_2O$ u. CaH_2. Das zu den Präparaten notwendige

Cl gewinnt Vf. nach GRAEBE aus chlorsaurem Na oder auch mit HCl u. $KMnO_4$. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien. [2] **16.** 229—37. Febr.) LEIMBACH.

Otto Lummer, *Bemerkung zu meiner Notiz: „Über die Inversionstemperatur der Luft“.* (Vgl. S. 927.) Die Übereinstimmung der beiden kinetisch u. thermodynamisch berechneten Inversionstemperaturen beruht auf einem Zufall, da die kinetische Berechnung mit falschen Zahlenwerten angestellt war. Doch bleibt die Hypothese, daß die Inversionstemperatur eines Gases u. die abstoßende Kraft seiner Moleküle bei höherer Temperatur auf einer Ionisierung beruhen soll. Ferner bleibt die Tatsache, daß durch die Existenz einer Inversionstemperatur beim Wasserstoff die Frage nach der Wirkungsweise der LINDEschen Maschine endgültig auf die innere Arbeitsleistung nicht idealer Gase zurückgeführt ist. (Physikalische Ztschr. **8.** 53 bis 54. 15/1. 1907. [18/12. 1906].) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Fonces-Diacon, *Darstellung von Schwefelwasserstoff.* Vf. stellt den H_2S durch Zers. von Aluminiumsulfid mittels W. dar. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an *Aluminiumsulfid* ist es nötig, in den Tiegel eine Schicht von gebrannter Magnesia hineinzupressen, das Gemisch von sublimiertem S und Aluminiumpulver fest hineinzupacken und die M. durch einen Magnesiumfaden zur Entzündung zu bringen. Die Zers. des Aluminiumsulfids erfolgt in einer dreihalsigen Flasche. Der mittlere Hals trägt einen kleinen Tropftrichter, der eine seitliche Hals ein Sicherheitsrohr, der andere das Entwicklungsrohr. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 36—37. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Jaroslav Milbauer, *Notiz über die Synthese des Schwefelwasserstoffs.* Vf. hat die B. des H_2S aus den Elementen in Ggw. von Katalysatoren studiert. Zunächst leitete er H bei konstanter Temperatur (278°) und unter konstantem Druck durch geschmolzenen S in Ggw. von Kupfer-, Silber-, Gold-, Quecksilber-, Thallium-, Arsen-, Molybdän- und Platinsulfid, von metallischem Hg, Platinschwarz, metallischem Pd und rotem P (0,1 g auf 20 g S). Die Metalle, selbst in Form ihrer Sulfide, riefen, mit Ausnahme von Platinschwarz und rotem P, keine Beschleunigung der Rk. zwischen H und S hervor. Möglicherweise liegt die Ursache dieser Erscheinung in einer großen Beständigkeit der Sulfide in der H-Atmosphäre, während man beim P annehmen kann, daß die Katalyse bei dieser Temperatur auf einem Vibrieren der beiden Rkk.:

$$P_2S_5 + 16H = 2PH_3 + 5H_2S; \quad 2PH_3 + 8S = P_2S_5 + 3H_2S$$

beruht. — Weiter studierte Vf. den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Rk., wobei sich ergab, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 218° wächst, um bei höherer Temperatur wieder progressiv abzunehmen. Die Abnahme dürfte in der B. eines anderen, weniger wirksamen Phosphorsulfids ihre Erklärung finden. — Schließlich bestätigt Vf. die Ansicht BODENSTEINs (Z. f. physik. Ch. **29.** 315; C. **99.** II. 331), wonach die Umwandlung $S_8 \rightleftharpoons 4S_2$ weit langsamer verläuft als diejenige von $S_2 \rightleftharpoons 2S$. (Ann. Chim. Phys. [8] **10.** 125—29. Jan.) DÜSTERBEHN.

Victor Lenher u. **E. Wolesensky**, *Selennitrid.* Nach MICHAELIS (Jenaische Ztschr. f. Naturw. **6.** 91) wirkt NH_3-Gas auf Selenylchlorid entsprechend der Gleichung: $6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3SeO_2 + 3Se + 4N + 12NH_4Cl$ ein. Vff. fanden, daß die Rk. anders verläuft, wenn NH_3-Gas in eine Lsg. von Selenylchlorid in Bzl. oder Toluol eingeleitet wird. Der Reaktionsverlauf hängt von der Temperatur und der Konzentration der reagierenden Substanzen ab. Ist die Temperatur nicht zu hoch u. die Lsg. verd. (2—4%ig.), so wird *Selennitrid*, SeN, gebildet, das schon

von Espenschied (Liebigs Ann. 114. 101) aus $SeCl_4$ und trocknem, mit H_2 verd. NH_3 erhalten worden ist. Orangerotes, sehr explosives Pulver. Bei Anwendung konzentrierterer Lsgg. scheidet sich neben dem Nitrid eine große Menge von freiem Se ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 215—16. Febr. Univ. of Wisconsin. Chem. Laboratorium.) Alexander.

Edgar Meyer, *Die Absorption der α-Strahlen von Radiotellur (Radium F) in Metallen.* Nach Rutherford und Bragg ist die Ionisation der Luft, die ein α-Partikelchen *r* cm vom Ende seiner Bahn erzeugt, proportional $\sqrt{r} + 1{,}3$. Wie die Ionisation, muß auch die Absorption der Geschwindigkeit des α-Partikels proportional sein. Bestimmt man die Absorption einer Metallschicht als Funktion der Entfernung von der Strahlungsquelle, so kann man die Absorption in beliebig vielen Metallschichten und in verschiedenen Entfernungen berechnen. Dann läßt sich auch vorhersagen, wie sich die Absorption durch Umkehrung der Reihenfolge der Schirme ändert. Die Übereinstimmung zwischen den für zwei Al-Blätter in verschiedener Entfernung berechneten u. gefundenen Absorptionen ist gut, ebenso die Zahlen für Stanniol, sowie für Al ⟶ Sn u. Sn ⟶ Al. Man braucht also zur Erklärung der Absorption der α-Strahlen in Metallschichten keine Sekundärstrahlung und keine Diffusionszerstreuung anzunehmen. Es genügt die Annahme, daß Ionisation und Absorption einander proportional sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 581—89. 30/11. [Okt.] 1906; Physikalische Ztschr. 7. 917—20. 15/12. [3/11.] 1906. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Erich Brunner, *Die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen.* Den Anlaß zu dieser sehr ausführlichen Abhandlung bot die Fragestellung, ob die kathodische Reduktion von Jod zu Jodion und die umgekehrte anodische Oxydation bei jeder Spannung reine Diffusionsvorgänge sind, ob also die Polarisation an den Elektroden eine reine „Konzentrationspolarisation" ist? Zur Entscheidung wurde der anodische und kathodische Grenzstrom in schwach angesäuerten Jod-Jodkalium-Chlorkaliumlsgg. bei variabler angelegter Spannung und stetiger Rührung gemessen; gleichzeitig wurde das Potential der Versuchselektrode gegen eine gleiche in dieselbe Lsg. tauchende stromlose Hilfselektrode bestimmt. Der kathodische Grenzstrom ergab im Einklang mit früheren Verss. völlige Unabhängigkeit von der angelegten Spannung (cf. Nernst u. Merriam, Z. f. physik. Ch. 53. 235; C. 1905. II. 1213; Sackur, ibid. 54. 641; C. 1906. I. 1220; Brunner, ibid. 56. 321; C. 1906. II. 1233). Von den einzelnen Resultaten ist hervorzuheben, daß die Diffusionskoeffizienten von J_3 und J_3' nahe gleich sind, und daß die Diffusion zum platinierten Platin trotz seiner großen Oberfläche gleich der zum blanken Platin ist.

Nach der anodischen Seite hin ist die Stromspannungskurve nicht durch Verarmung an Jodionen, sondern durch Abscheidung von festem Jod begrenzt; daher steigt die Spannung der Anode kürzere oder längere Zeit nach Einschaltung des Stromes, während gleichzeitig die B. eines braunen Überzuges sichtbar wird. Berechnet man die Spannung *ε* der Anode unter der Annahme, daß lediglich Diffusionsvorgänge maßgebend sind, so erhält man zwischen $\varepsilon_{beob.}$ und $\varepsilon_{ber.}$ keine Übereinstimmung, vielmehr gilt eine Gleichung:

$$\varepsilon_{beob.} = \varepsilon_{ber.} + J\left[w_0 + f\left(\frac{d\,\varepsilon}{d\,J}\right)\right].$$

J bedeutet die Stromstärke und w_0 den Widerstand zwischen Versuchselektrode und Hilfselektrode. Die Größe $f\left(\frac{d\,\varepsilon}{d\,J}\right)$ tritt als scheinbarer Widerstand auf; dieser

ist nur abhängig von dem Differentialquotienten $\frac{d\,s}{d\,J}$, der als „Polarisierbarkeit“ bezeichnet wird, und durch ungleiche Verteilung von Stromdichte und Potential über die Elektrode verursacht zu sein scheint. Eine anodische Überspannung oder eine etwaige Sauerstoffreduktion, die beide zur Erklärung des scheinbaren Widerstandes herangezogen werden können, liegen, wie eingehend gezeigt wird, nicht vor.

Eine Verzögerung des Vorganges $2J' + 2\oplus \rightleftharpoons J_2$ durch langsamen Verlauf einer chemischen Rk. konnte nicht nachgewiesen werden; daraus wird geschlossen, daß er direkt, d. h. ohne Vermittlung von Wasserstoff oder Sauerstoff erfolgt. Ebensowenig hat SACKUR bewiesen (l. c.), daß die anodische Auflösung des H_2 durch Sauerstoff vermittelt wird; wahrscheinlich erfolgt sie ebenso wie seine kathodische Entw. auf dem langsam zurückgelegten Wege $H_2 \rightleftharpoons 2H$.

Auf die große Anzahl von Überlegungen und Fragen, die der Vf. an die Diskussion anderer in das Gebiet dieser Abhandlung fallender Beobachtungen knüpft, kann im Referat nicht eingegangen werden. (Z. f. physik. Ch. **58**. 1—126. 19/2. 1907. [Sept. 1906.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

L. M. Dennis u. **Helen Isham**, *Stickstoffwasserstoffsäure VI.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 216—23. — C. **1907**. I. 789.) ALEXANDER.

V. Kohlschütter u. **M. Kutscheroff**, *Notiz über Ferronitrosoverbindungen* (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3044; C. **1904**. II. 1193). Durch die Mitteilung von MANCHOT u. ZECHENTMAYER (S. 608), daß bei einer Lsg. von $FeCl_2$ in 14%iger HCl eher eine geringere NO-Absorption als in einer wss. *Ferrochloridlsg.* stattfinde, veranlaßt, teilen Vff. ihre Zahlen nachträglich mit. Die Verss. waren in der OSTWALDschen Anordnung gemacht u. gaben nicht absolute, sondern nur untereinander vergleichbare Daten (näheres siehe im Original). Die Absorption durch gleiche Mengen Eisensalz nimmt mit wachsender Konzentration ab, aber in einem Betrage, der nicht allein n. Löslichkeitsbeeinflussung zugeschrieben werden kann. Bei höheren HCl-Konzentrationen ist die Absorptionsfähigkeit der $FeCl_2$-Lsg. gesteigert, bei geringeren dagegen vermindert. 1 l W. absorbierte 0,0636 l NO; 1 l NaCl-Lsg. ($v = 0{,}5$) 0,0580, ($v = 1$) 0,0359; 1 l Na_2SO_4-Lsg. ($v = 4$) 0,0397, ($v = 2$) 0,0277; 1 l $FeCl_2$-Lsg. ($v = 2{,}5$) 1,3200, ($v = 51{,}8$) 0,230. 1 Mol. $FeCl_2$, gel. in 10,37 l W., absorbierte 6,559 l NO, desgleichen in gesättigter NaCl-Lsg. 6,549, NH_4Cl-Lsg. 6,549, 30%ig. HCl 15,64, 10%ig. HCl 6,17. Durch neue Verss. mit HCl wurden die früheren bestätigt. Die Verss. von MANCHOT u. ZECHENTMAYER sind mit den der Vff. nicht im Widerspruch. Konstitutive Verhältnisse spielen dabei wahrscheinlich eine Rolle. An NO gesättigte sind dunkelolivgrün statt braun gefärbt. — *Ferrosulfat-* u. *Ferronitrat*lsgg. in W. zeigen den gleichen Gang. (Zahlen s. im Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 873—78. 9/3. [11/2.] Straßburg.) GROSCHUFF.

G. C. Schmidt, *Über die Emanation des Phosphors.* Der Vf. hatte früher die Ansicht geäußert, daß die bei der langsamen Oxydation des Phosphors beobachtete Leitfähigkeit der Luft nicht durch die B. von Ionen hervorgerufen werde, sondern eine scheinbare sei, weil die Elektrizität durch die festen, nebelförmigen Oxydationsprodd. geleitet wurde. Dieser Ansicht ist mehrfach entgegengetreten; doch hält der Vf. nach neuen Verss. an ihr fest. Man kann der Luft die Leitfähigkeit auch durch Suspension fester Phosphorsäureteilchen erteilen. Nach der Ansicht anderer Beobachter sollen gewöhnliche Luftionen entstehen, deren Beweglichkeit durch starkes Anlagern fester Phosphorsäureteilchen erheblich vermindert wird. Aus dem Grunde nimmt die Beweglichkeit mit der Zeit immer mehr ab. Auch die bei der Phosphoroxydation auftretende Ozonisierung der Luft ist zur Erklärung heran-

gezogen, doch ist die dabei gebildete Ionenmenge viel zu klein, um die hohen Werte zu erklären. Auch ultraviolettes Licht kommt hier als Ionisator nicht in Betracht. — Nach der Ansicht des Vfs. bilden sich fast keine Ionen, die Leitung ist an die Ggw. von W. gebunden, da die trocknen Phosphoroxyde nicht leiten. Verbrennt der Phosphor mit Flamme, so leitet die Luft sehr gut. Bei guter Trocknung aber verschwindet das Leitvermögen rasch, bei feuchter bleibt es länger, bis sich die Nebel gesetzt haben. Läßt man W. auf P_2O_5 tropfen, so bilden sich Nebel, und tritt Leitung ein; läßt man das P_2O_5 im Wasserdampf ruhig zerfließen, so beobachtet man keine Nebel und auch keine Leitung. Ionen bilden sich auch bei der Vereinigung von P_2O_5 und H_2O nicht.

Da die Oxydation des Phosphors nicht sehr regelmäßig erfolgt, ist die Verschiedenheit der von verschiedenen Forschern beobachteten Kurven leicht erklärlich. Die Kurven hängen stark vom Feuchtigkeitsgehalt ab, und zwar in der vorauszusehenden Weise.

Dem Vf. ist entgegengehalten worden, daß in dem analogen Fall der B. von NH_4Cl die Nebel die Luft nicht leitend machen, doch zeigt der Vf., daß NH_4Cl-Nebel weit schlechter leiten als Phosphorsäurenebel. Die vom Vf. verfochtene Konvektionstheorie erklärt alle Beobachtungen viel einfacher als die Elektronentheorie. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 640—79. 15/12. [Okt.] 1906. Königsberg i. Pr. Phys. Kabinett.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. König u. **J. Zupanec**, *Zur Umkehrung der Natriumlinie.* Zur Erzeugung von intensiv gelbem Na-Licht im Strahlengang des weißen Lichtes vor der Zerlegung im Prisma benutzen Vff. 15—20 g einer trockenen Mischung von 50 g KNO_3, 30 g $NaNO_3$, 15—20 g Holzkohlenpulver u. 30 g NaCl. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 31. Jan. Göding [Mähren].) LEIMBACH.

Rud. Wegscheider, *Über die Kaustisierung der Soda* (cf. WEGSCHEIDER und WALTER, Monatshefte f. Chemie **26**. 684; C. **1905**. II. 384; WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie **27**. 13; C. **1906**. I. 993). Bei der Verwandlung von Soda in *Ätznatron* durch Kalk treten Verluste an löslichem Natron ein. Den Darlegungen über die Ursachen derselben legt Vf. Verss. von **Walter** über die Existenzbedingungen des *Gaylussits*, $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$, zugrunde.

Systeme aus H_2O, $CaCO_3$ und Na_2CO_3. In konzentrierteren Sodalsgg. wird $CaCO_3$ in $CaNa_2(CO_3)_2$, in verdünnteren umgekehrt Doppelsalz in $CaCO_3$ verwandelt, bis die Na_2CO_3-Konzentration die des Gleichgewichtes erreicht hat, oder der betreffende Bodenkörper verbraucht ist. Die bei verd. Lsgg. stattfindende Rk. war bei den Verss. meist nicht vollständig, da das gebildete $CaCO_3$ anscheinend das Doppelsalz umhüllt und so die Erreichung des Gleichgewichtes verhindert. Die Annahme, daß noch Na-ärmere Doppelsalze oder Mischkrystalle aus $CaCO_3$ und $Na_2Ca(CO_3)_2$ existieren, würde mit den Verss. schlecht im Einklang stehen.

Bei 40° und höheren Temperaturen tritt an die Stelle von Gaylussit *Pirssonit*, $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, auf. Durch sehr konz. Sodalsgg. wird letzteres in *wasserfreies Calciumnatriumcarbonat*, $Na_2Ca(CO_3)_2$, verwandelt.

Gleichgewichtslsg. bei 11° 0,86-n. Sodalsg., 40° 2,14-n., 60° 3,77-n., 80° 4,34-n. (Bodenkörper bei 11° $CaCO_3$ und Gaylussit, sonst $CaCO_3$ und Pirssonit). Die Form, in der $CaCO_3$ an den Gleichgewichten beteiligt ist, konnte nicht ermittelt werden.

Systeme aus H_2O, $CaCO_3$, Na_2CO_3 u. NaOH. Zu einer bestimmten NaOH-Konzentration gehört eine bestimmte Na_2CO_3-Konzentration bei Gleichgewicht mit festem $CaCO_3$ u. Doppelsalz. Die erforderliche Na_2CO_3-Konzentration muß um so kleiner sein, je mehr NaOH zugegen ist. Verss. zeigten, daß gemischte Lsgg. von

NaOH u. Na_2CO_3, deren Gesamtalkalititer nicht viel höher ist als die Gleichgewichtskonzentration von Sodalsg., den Pirssonit nicht zersetzen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz müßte ferner der gesamte Na-Gehalt um so größer sein, je mehr Na als NaOH vorhanden. Da die Gleichgewichte nicht im Gebiete der verd. Lsgg. liegen, sind jedoch erhebliche Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz möglich.

Das Kaustizierungsgleichgewicht. Das Gleichgewicht:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaOH$$

konnte von beiden Seiten ungefähr erreicht werden. Die Isotherme, welche die Abhängigkeit der Zus. der Gleichgewichtslsg. vom Gesamttiter darstellt, verläuft nicht stetig, sie zeigt für 80° bei der Gesamtnormalität 4,08 (3,58 NaOH und 0,50 Na_2CO_3), für 108° bei 4,4—4,7 (3,7—3,9 NaOH u. 0,7—0,8 Na_2CO_3) einen Knick, welcher vermutlich von einem Wechsel im Bodenkörper (Übergang von $CaCO_3$ in Doppelsalz) herrührt.

Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei 108° stellte sich in $2^1/_2$—3 Stunden, bei 80° nach etwa 12 Stdn. Gleichgewicht ein; bei 62° reichten 40 Stdn. nicht aus. Die B. von Pirssonit erfolgt bei höherer Temperatur ziemlich rasch, die von Gaylussit bei Zimmertemperatur langsam. Die B. der Doppelsalze aus fertigem $CaCO_3$ erfolgt anscheinend langsamer als aus $Ca(OH)_2$ oder $CaCl_2$. Eine ziemlich reichliche Pirssonitbildung bei 60° fand auch aus einer Lsg. von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 statt, die vor dem $CaCl_2$-Zusatz ungefähr der Gleichgewichtskonzentration entsprach und infolge NaCl-B. sofort Na_2CO_3-ärmer werden mußte. Vielleicht fällt hierbei zuerst eine labile Form des $CaCO_3$ aus, welche auch mit verdünnteren Lösungen Pirssonit bildet; auch ist es denkbar, daß NaCl die für das Gleichgewicht erforderliche Na_2CO_3-Konzentration so weit herabsetzt, daß für die Doppelsalzbildung ein kleinerer Gesamtnatriumgehalt genügt als in reinen Na_2CO_3-Lsgg.

Die Natronverluste beim Kaustizieren. Da die Calciumnatriumcarbonate durch W. zersetzt werden, ist es zwar möglich, dem beim Kaustizieren entstehenden Schlamm das Natron durch genügend oft wiederholtes Verreiben mit h. W. zu entziehen, technisch ist dies aber nicht rentabel genug, zumal da der Pirssonit (infolge Umhüllung mit $CaCO_3$) oft nur unvollständig zers. wird. Doppelsalzbildung kann beim technischen Kaustizieren jedenfalls in verschiedener Weise eintreten. (LIEBIGs Ann. **351**. 87—99. 22/2. 1907. [21/5. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) GROSCHUFF.

Theodore William Richards und **Francis Newton Brink**, *Die Dichten von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium.* Vff. haben die *DD. der Alkalimetalle* nach der schon von DAVY angewandten Schwebemethode neu bestimmt. Als Fl. wurden Gemische von rektifiziertem pennsylvanischen Paraffinöl (Kp. 150

	D^{20}.	Atomgewicht (Ag = 107,93)	Atomvolumen
Lithium	0,534	7,0	13,1
Natrium	0,9712	23,008	23,70
Kalium	0,8621	39,114	45,38
Rubidium	1,532	85,48	55,8
Cäsium	1,87	133,8	71,0

bis 250°) und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Beim Li, das in jeder Fl. schwimmt, wurden mit gewogenen Stückchen Platindraht beschwerte Stücke untersucht. Cs wurde in einem Pyknometer für feste Körper untersucht, da es keine schwere Fl.

zu geben scheint, auf die es nicht einwirkt. Als zu verdrängende Fl. wurde Paraffinöl benutzt. Die Bestst. sind mit Ausnahme des Cs mit großer Sorgfalt ausgeführt. Die Einzelheiten über die Art der Ausführung sind aus dem Original zu ersehen. Als Mittel einer größeren Anzahl von Bestst. wurden für die DD. und Atomvolumina der fünf Alkalimetalle obige Werte erhalten. Eine Legierung aus 39,9% K und 60,1% Na hatte D. 0,919. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 117—27. Februar. Chem. Lab. of Harvard Coll.) Alexander.

A. Guntz, *Über das basische Lithiumchlorid.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Li und LiCl im H-Strom hatte Vf. vor Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 945; C. **96**. I. 236) ein Prod. erhalten, welches er als basisches Lithiumchlorid, Li_2Cl, ansprach. Die Wiederaufnahme der früheren Verss. ergab jedoch, daß dieses angebliche basische Chlorid ein äquimolekulares Gemisch von Lithiumchlorid, LiCl, und Lithiumhydrür, LiH, war. Es gelang nicht, basisches Lithiumchlorid durch Zusammenschmelzen von LiCl und Li im Vakuum, in einer Argonatmosphäre oder bei Luftabschluß darzustellen; wenn das basische Lithiumchlorid überhaupt existiert, so bildet es sich bei diesen Prozessen jedenfalls nur in Spuren. Vgl. hierzu die Mitteilungen von Guntz und Bassett (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 404; C. **1906**. II. 490) über die Darst. basischer Calciumsalze. (Ann. Chim. Phys. [8] **10**. 13—23. Januar.) Düsterbehn.

C. Reichard, *Eine außergewöhnliche Reaktion des metallischen Aluminiums.* Bringt man ein Stückchen Aluminiumdraht oder -blech in eine Mischung von fein pulverisiertem $HgCl_2$ und W., so tritt nach kurzer Zeit eine lebhafte Gasentw. und eine Abscheidung einer schwärzlichen, wahrscheinlich aus metallischem Hg bestehenden Substanz auf, während das Al sich mit einer mehr oder weniger grauen, wohl ebenfalls aus Hg bestehenden Schicht überzieht. Nimmt man den Aluminiumdraht jetzt aus der Mischung heraus und trocknet ihn zwischen Filtrierpapier sorgfältig ab, so sieht man, wie nach wenigen Augenblicken von der gesamten Oberfläche des Drahtes aus eine völlig weiße M. in die Höhe wächst, deren Volumen dasjenige des Aluminiumdrahtes oft um das Hundertfache übersteigt. Legt man den aus der $HgCl_2$-Lsg. herausgenommenen Draht zuvor in W., so entwickelt er stundenlang Gas, ohne dadurch die vorher erwähnte Eigenschaft einzubüßen. Wie das $HgCl_2$ verhalten sich auch die anderen Hg-Salze. (Pharm. Zentr.-H. **48**. 103 bis 104. 7/2.) Düsterbehn.

Ch. M. Van Deventer, *Über die sogenannte Passivität von Aluminium gegenüber Salpetersäure.* Verss. mit Al und HNO_3 führen Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Bei einer Temperatur von 25—30° wird Al durch eine 20—25%ige HNO_3 langsam und wohl größtenteils nach der Gleichung:

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

angegriffen. — 2. Ein kleiner Teil des gel. Metalls dient zur B. von N_2. — 3. Bei Einw. unter gewöhnlichem Druck wird ein wenig NH_3 gebildet. Bei hohem Druck ist die Menge NH_3 so gut wie Null. — 4. Bei Verwendung von gleichkonz. HNO_3 ist die Schnelligkeit der Einw. proportional der Oberfläche des Metalls. — 5. Bei Gebrauch von HNO_3 verschiedener Konzentration ist die Schnelligkeit der Einw. der Konzentration proportional. — 6. Das Verhalten des Al ist danach ein ganz anderes als das des Zn, das sich, wie bekannt, in verd. HNO_3 schnell auflöst und viel NH_3 liefert. (Chemisch Weekblad **4**. 69—72. 9/2. 1907. [Dez. 1906.] Weltevreden.) Leimbach.

Günther Schulze, *Über das Verhalten von Aluminiumanoden.* Bekanntlich tritt an Anoden aus Aluminium in sauerstoffhaltigen Elektrolyten ein sehr großer Spannungsverlust auf, dessen Ursache trotz vielfacher Unterss. noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Vf. sucht der Lösung dieser Frage durch sorgfältige Aufnahme von Stromspannungskurven und Bestimmung der Kapazität der entstehenden Anodenschicht näher zu kommen. Als Elektrolyte dienten verschiedene Salze der Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Antimonsäure und Borsäure. Bei konstant gehaltener Stromdichte stellte sich stets nach kurzer Zeit ein maximaler Spannungsabfall an der Anode ein; dieser ist am höchsten in einer Lsg. von Ammoniumborat, weit niedriger dagegen in sauren Lsgg. Ist die Endspannung erreicht, so tritt ein lebhafter Funkenübergang durch die feste Haut hindurch ein, in Phosphorsäure entsteht ein gleichmäßiges Glimmlicht. Die Zeit, nach welcher die Maximalspannung erreicht wird, hängt von der Natur der Lsg. und von einer Reihe anderer Umstände ab. Bei höherer Temperatur sind erheblich größere Stromdichten zur Erreichung einer bestimmten Spannung erforderlich, und der Wert der Maximalspannung sinkt. Wie die Lichterscheinungen wahrscheinlich machen, besteht die wirksame Schicht nicht in der festen Haut, sondern in einer gasförmigen Schicht. Zum weiteren Beweise dieser Annahme wurde die Kapazität der Haut bei verschiedenen Formierungen direkt dadurch bestimmt, daß die Zelle mit Hg gefüllt wurde; unter Zugrundelegung der einmal gemessenen DE. 1,5 konnte dann aus der jeweiligen Kapazität die Dicke der festen Schicht berechnet werden. Es ergab sich, daß die Dicke mit der zunehmenden Menge der hindurch geschickten Elektrizität ständig wächst, während der Spannungsabfall bald einen konstanten Wert annimmt. Weitere Verss. zeigten, daß der Widerstand der von der Elektrode losgelösten festen Haut sehr gering ist, daß also der Spannungsverlust nicht in ihr stattfindet. Wird der Strom ausgeschaltet, so steigt die Kapazität stetig, entsprechend einer langsamen Wegdiffusion der wirksamen Gasschicht. Bestimmt man die Kapazität und somit die Dicke dieser Gashaut mit wachsender angelegter Spannung, so ergibt sich unabhängig von der Natur des Elektrolyten eine stetige Kurve. Hieraus folgt unmittelbar, daß in allen Fällen eine und dieselbe wirksame Schicht, vermutlich eine Sauerstoffhaut, den Spannungsverlust an der Aluminiumanode bedingt. (Ann. der Physik [4] **21**. 929 bis 954. 14/12. [27/9.] 1906. Phys.-Techn. Reichsanstalt Charlottenburg.) SACKUR.

Helen Schaeffer, *Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln.* Nach KUNDT gilt folgendes: Löst man eine Substanz in zwei farblosen Fll. auf, so liegen die Absorptionsstreifen in dem stärker brechenden und dispergierenden Lösungsmittel dem roten Ende näher als im anderen. Doch geht starke Brechung und Dispersion nicht immer Hand in Hand; welche von beiden Eigenschaften ausschlaggebend ist, konnte KUNDT nicht entscheiden. Später ist die KUNDTsche Regel angegriffen worden. Die Verfasserin untersucht Salze der seltenen Erden, die meist scharfe und über das ganze Spektrum verteilte Absorptionsstreifen haben. Es ergibt sich, daß die Salze der KUNDTschen Regel nicht folgen, sondern daß die Verschiebungen für die Lösungsmittel mit den kleinsten Brechungsindizes meist am größten sind. Auch sind die Verschiebungen im Gelb und Grün meist größer als im Blau und Violett. Die Messungen werden teils direkt, teils photographisch gemacht. Um zu zeigen, daß es sich bei einem anderen Lösungsmittel nur um Verschiebung der alten, nicht um das Entstehen von neuen Streifen handelt, wird allmählich eine wss. Lsg. von Didymnitrat in eine acetonige verwandelt, ohne die Salzkonzentration zu ändern. Dadurch erkennt man, welche Streifen einander entsprechen. In einer großen Reihe von Lösungsmitteln (meist Alkohole) werden stets in derselben günstigsten Konzentration Didym-, Cer- und Neodymnitrat untersucht;

Didymnitrat ferner noch in einigen anorganischen und organischen Säuren. Die Differenzen der Wellenlängen gegen W. werden ausführlich tabelliert, die Spektra abgebildet. Die Brechungsexponenten der Lsgg. werden nicht gemessen.

Um den Einfluß der Konzentration und somit der Dissoziation auf die Absorption festzustellen, wird eine sehr konz. Lsg. von Didymnitrat (30,5 g in 10 ccm) auf $^1/_{40}$ verd., aber dafür die Schichtdicke entsprechend vermehrt. Zur Sicherheit wird hier wie bei allen früheren Verss. ein Vergleichsspektrum von ein u. derselben Lsg. mitphotographiert. Es ergibt sich im Gegensatz zu früheren, mit nicht so konz. Lsgg. ausgeführten Unterss., daß alle Streifen bei der Verdünnung etwas wandern. Die violetten, blauen und grünen Streifen werden nach den längeren Wellenlinien hin verschoben. Im Gelb u Orange ähnelt die ganz konz. Lsg. denen in organischen Lösungsmitteln. Dies Resultat ist der Dissoziationstheorie nicht ungünstig. Man könnte zwischen den Absorptionsstreifen der Moleküle und der Atome unterscheiden. Es wäre interessant, stark saure Lsgg. zu untersuchen und quantitativ den Zusammenhang zwischen Absorption u. Dissoziation zu verfolgen. — Melde fand, daß es bei gefärbten Stoffen einen Unterschied macht, ob man sie in zwei einzelnen Trögen hintereinander setzt oder in einem Trog von doppelter Dicke mischt. Er arbeitete mit Carminlsg. und einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$. Bei den sicher nicht miteinander in Rk. tretenden Lsgg. von Salzen seltener Erden ist keine Verschiebung beim Mischen zu bemerken, ebensowenig bei Lsgg. von Didymnitrat und Kaliumdichromat. (Physikalische Ztschr. 7. 822—31. 8/11. [7/9.] 1906.)

W. A. Roth-Greifswald.

L. Haitinger und **V. v. Lang**, *Über Nitrate der Yttererden und über Cerinitrat.* Krystallographisches von dem ersten, Chemisches von dem zweiten Vf., Analysen zum Teil von **Ulrich**. Die Reihenfolge der Yttererden beim Fraktionieren der Nitrate entspricht nicht ihrer Basizität. Wird den Nitraten partiell S. entzogen (durch Erhitzen, durch Oxyde), erhält man nach den *Erbinerden* die *Holmiumelemente* vor *dem Yttrium*. Nach etwa 50 Krystallisationsreihen der neutralen Nitrate dagegen war fast alles Yttrium mit Erbium in den Fraktionen, die löslicher als die Gadolinium-Holmiumgemische waren, und aus denen es durch basische Verff. leicht gelang, ein sehr reines Yttriumpräparat zu gewinnen. *Neodym*, *Samarium*, *Europium* gehen an den Kopf der Reihe, *Ytterbium* in die letzten Mutterlaugen. Fortgesetztes Fraktionieren führte nicht zu farblosen Fraktionen, dagegen zu einer Differenzierung der Absorptionspektren, die anscheinend mit einer Trennung der farblosen Erden parallel geht.

Mischkrystalle von Gadoliniumnitrat, $Gd(NO_3)_3 + 6H_2O$, (Holminerden enthaltend), triklinisch (a : b : c = 1 : 1,795 : 1,367), isomorph mit Didymnitrat, ebenso wie dieses ausgezeichnet spaltbar nach (010), die Krystalle sind meistens nach der z-Achse verlängert und plattenförmig infolge starker Entw. der Prismenfläche (100). Durch letztere sieht man im Polarisationsapparat eine optische Achse.

Yttriumnitrat, $Y(NO_3)_3 + 6H_2O$, und Mischkrystalle desselben (Erbinerden enthaltend), isomorph mit Gadolinium und ebenfalls plattenförmig nach der Fläche (100), durch welche ebenfalls eine optische Achse sichtbar, auch die Spaltbarkeit ist die gleiche.

Cerinitrat, von Meyer u. Jacobi (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2135; C. 1900. II. 419; Z. f. anorg. Ch. 27. 364; C. 1901. II. 167) als $Ce(NO_3)_3OH + 3H_2O$ (42,2% CeO_2) beschrieben nach Vff. $Ce(NO_3)_3OH + 4^1/_2H_2O$ (40,40—40,45% CeO_2), läßt sich leicht aus HNO_3-haltigem W. umkrystallisieren. Monoklinisch (a : b : c = 1,7834 : 1 : 1,0465). Kleinere Krystalle sind bloß von den Formen (101) und (110) begrenzt. Größere Krystalle haben scheinbar ein rhombisches oder hexagonales Aussehen, sind tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen (001), durch welche die eine der beiden optischen Achsen sichtbar, mit einer sechsseitigen Begrenzung (100)

und (110). Ausgezeichnet spaltbar nach (001). (LIEBIGs Ann. **351**. 450—57. 22/2. 1907. [29/6. 1906.] Aus der LIEBEN-Festschrift.) GROSCHUFF.

Arthur Rosenheim und **Paul Frank**, *Über Salze des Zirkoniums*. II. Mitteilung. (Cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 812; C. **1905**. I. 854.) Die Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit einer experimentellen Nachprüfung der Unterss. anderer Autoren (besonders PAYKULL, Oefers Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**. 22; RUER, Z. f. anorg. Ch. **42**. 87; **43**. 282; C. **1905**. I. 211. 660; RUER u. LEVIN, Z. f. anorg. Ch. **46**. 449; C. **1905**. II. 1155; ENDEMANN, J. f. pr. Ch. [2] **11**. 219; C. **75**. 339; VENABLE und BASKERVILLE, Amer. Chem. J. **19**. 12; C. **97**. I. 905; MANDL, Z. f. anorg. Ch. **37**. 252; C. **1903**. II. 1305). Aus stark HCl-, bezw. HBr-sauren Lsgg. scheiden sich lediglich *Zirkonylchlorid*, $ZrO_2Cl_2 \cdot 8H_2O$, bezw. -*bromid*, $ZrO_2Br_2 \cdot 8H_2O$, aus salpetersauren, in der Wärme eingeengt, *Zirkonylnitrat*, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, im Vakuum über P_2O_5 und Ätznatron bei ca. 15°, das *normale Zirkonnitrat*, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, (letzteres vielleicht *Zirkonylsalpetersäure*, $ZrO(NO_3)_4H_2 \cdot 4H_2O$), aus schwefelsaurer *Zirkonylschwefelsäure*, $ZrO(SO_4H)_2 \cdot 3H_2O$, (zwischen 100 und 120° entweichen nur 3 Mol. W.; das vierte ist, der Formel entsprechend, fester gebunden) Bei der zum kolloidalen Zirkoniumhydroxyd führenden Hydrolyse der Zirkonylsalze in neutraler, wss. Lsg. werden wahrscheinlich Zwischenstufen durchlaufen. Durch Ä. wurde nämlich aus alkoh. Lsgg. von Zirkonylchlorid ein weißes Pulver der Zus. $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$, aus alkoh. Lsgg. von Zirkonylnitrat $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, aus einer Lsg. von frisch gefälltem Zirkonhydroxyd in 10%ig. SCNH, zum Sirup eingedampft und mit absol. Ä. aufgenommen, $Zr_2O_3(SCN)_2 \cdot 5H_2O$ gefällt (alle amorph, l. in W. und A.).

Die von den Vff. früher beschriebenen *komplexen Zirkoniumsulfate* der Zus. $R_2Zr_2O_3(SO_4)_3 + aq$ werden in reinem W. leicht hydrolysiert (deshalb bei mittlerer Temperatur aus verd. Alkalisulfatlsgg. umzukrystallisieren). Analog dem Salz $Zr(SO_4K)_4 \cdot 3H_2O$ (Blättchen, nicht wie früher angegeben Nadeln) wurde $Zr(SO_4Na)_4 \cdot 4H_2O$ (Nadeln, ll. in W.) erhalten. Aus Lsgg. von Zirkoniumhydroxyd in absol. alkoh. SCNH fallen bei Zusatz von Pyridinium-, bezw. Chinoliniumrhodanid unbeständige, gelblichweiße, krystallinische Ndd., wahrscheinlich von der Zus. $R_2Zr(SCN)_6$. Aus wss. Lsgg. von Zirkonylchlorid, resp. -nitrat fällt Oxalsäure gelatinösen Nd., l. im Überschuß des Fällungsmittels, der durch verd. Natriumacetatlsg. zum Absetzen gebracht, lufttrocken, ein weißes Pulver (in k. W. unl., durch h. W. zers.) von der Zus. $ZrO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$ (*Zirkonyloxalat*) darstellte. Aus einer mit Zirkoniumhydroxyd h. abgesättigten, wss. Oxalsäurelsg. krystallisiert beim Verdunsten über H_2SO_4 neben Oxalsäure in großen, klaren Prismen das Salz $Zr(OH)(C_2O_4H)_3 \cdot 7H_2O$ od $Zr_2O(C_2O_4H)_6 \cdot 15H_2O$. Durch Absättigen der wss. Alkalihydrooxalatlsgg. mit Zirkoniumhydroxyd erhält man *Zirkoniumalkalitetraoxalate*, z. B. $Zr(C_2O_4K)_4 \cdot 5H_2O$. Weinsäure fällt aus Zirkonylchloridlsg. ein *Zirkoniumtartrat* (amorphes Pulver), unl. in W., ll. in Säuren u. in Alkali (aus Alkalilsgg. durch Säuren unverändert fällbar), lufttrocken von der Zus. $Zr_3(OH)_8(C_4H_2O_6) \cdot 6H_2O$, wahrscheinlich $(HO)_2Zr \cdot OOC \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot O \cdot$ (O, O > $Zr(OH)_2$) $COO \cdot Zr(OH)_2 \cdot 6H_2O$; aus der Lsg. in Weinsäure krystallisiert die überschüssige S. unverändert aus. Von *Alkalizirkoniumtartraten* konnte nur das Salz $ZrO(C_4H_4O_6K)_2 \cdot 3H_2O$ (kleine, weiße Nadeln, sll. in W.) aus Lsgg. des obigen Zirkoniumtartrates in der zur Lsg. gerade notwendigen Menge Ätzkali beim Einengen zur Sirupkonsistenz, sowie aus Lsgg. von 2 Mol. Weinsäure, 1 Mol. Zirkonylnitrat und 4 Mol. Ätzkali (nachdem das entstandene KNO_3 auskrystallisiert) erhalten werden, das K-Salz einer stark komplexen Zirkoniumweinsäure.

Zuletzt wenden Vff. sich gegen die Folgerungen von ARTHUR MÜLLER S. 698,

daß Zirkoniumnitrate und basische Zirkoniumnitrate von bestimmter Zus. nicht existieren, und dessen analogen Annahmen über andere Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 803—10. 9/3. [15/2.] Berlin N. Wiss.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Arthur Rosenheim und **Julian Hertzmann**, *Zirkoniumtetrachlorid und kolloidales Zirkoniumhydroxyd.* (III. Mittlg.) Außer bei ausgesprochener Neigung zur Komplexbildung bilden sich nur Verbb. der Radikale $ZrO^{\cdot\cdot}$ oder $Zr_2O_3^{\cdot\cdot}$ (cf. vorst. Ref.). Zur Darst. von Zr-Verbb. mit schwächeren organischen SS. muß man unter Bedingungen arbeiten, bei denen Hydrolyse ausgeschlossen. $ZrCl_4$, dargestellt nach dem Verf. von MATIGNON und BOURION (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 631; C. **1904**. I. 1056) zur Darst. wasserfreier Chloride mit dem App. von R. J. MEYER und GUMPERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 822; C. **1905**. I. 855), wurde mit wasserfreien organischen Säuren, ihren Estern, Ketonen, Aldehyden (eventuell Lsgg. in Ä. oder Chlf.) am Rückflußkühler gekocht.

Benzoesäureäthylesterverb., $ZrCl_4(C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, weiße Krystalle, zers. sich an der Luft schnell unter HCl-Entw. Ähnliche Verbb. scheinen auch andere Monocarbonsäureester, sowie Ketone und Aldehyde zu bilden. — *Salicylsäureverb.*, weiße Krystallkrusten. — *Salicylsäureesterverbb.*, $ZrCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)_2$ und $ZrCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, weiße, krystallinische Krusten. — *Salicylaldehydverb.*, $ZrCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$, eigelbe Krystalle. — *Benzoesäureverb.*, $ZrCl_2(C_6H_5 \cdot CO_2)_2$, weiße Krystalle. — *Zirkontetraacetat*, $Zr(CH_3 \cdot CO_2)_4$, mkr. Prismen, ll. in W., A., unl. in Ä., geben an der Luft schnell S. ab unter B. von *Zirkonylacetat*, $ZrO(CH_3 \cdot CO_2)_2$, ll. in W. und A., an trockener Luft haltbar, an feuchter sich weiter zers. und dann unl. in W. Die Hydrolyse wss. Lsgg. desselben erfolgt schneller und auch bei niedrigerer Temperatur vollständig als beim Chlorid, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigten. Das Acetat zeigte sich daher auch besonders geeignet zur Darst. von Lsgg. von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 810—14. 9/3. [15/2.] Berlin N. Wiss.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Albert Colson, *Über die kondensierten Chromisulfate.* Nach RECOURA werden die Lsgg. des violetten Chromisulfats beim Kochen grün, wobei folgende Kondensation vor sich geht:

$$2Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = Cr_4O(SO_4)_5 + H_2SO_4.$$

Die gleiche Rk. vollzieht sich nach den Unterss. des Vfs. auch beim Chromalaun und den n. grünen Salzen. Das Pentasulfat, $Cr_4O(SO_4)_5$, ist in beiden Fällen, bei den grünen Salzen und dem violetten Sulfat, das gleiche. Um letzteres festzustellen, mußte Vf. unter genau den gleichen Versuchsbedingungen arbeiten, da das durch die obige Gleichung ausgedrückte Gleichgewicht jeden Augenblick geändert, d. h. durch das sd. W. eine neue Menge S. in Freiheit gesetzt werden kann:

$$Cr_4O(SO_4)_5 + H_2O = Cr_4O_2(SO_4)_4 + H_2SO_4.$$

Bewiesen wurde diese Tatsache durch thermochemische Verss. — RECOURA erhielt durch Erhitzen des festen violetten Sulfats auf 90° das grüne Sulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, während WYROUBOW diesem Sulfat nach dem Trocknen bei 110° 5 Mol. W. zuerteilt. Es ist wenig wahrscheinlich, daß dem grünen Sulfat diese einfache Formel $Cr_2(SO_4)_3$ zukommt. Vermutlich ist das in der Hitze erhaltene Salz, wie aus den kryoskopischen Bestst. hervorgeht, eine Art von kondensiertem Sulfat.

Nach den Anschauungen von MATHIAS sind im grünen Salz doppelt soviel Schwefelsäuremoleküle miteinander verkettet als im violetten Salz, d. h. zwei violette Chromimoleküle kondensieren sich zu einem einzigen Mol. von grünem Sulfat.

Will man dieses Salz als ein kondensiertes betrachten, in welchem alle Säureradikale maskiert sind, so muß man eine Hypothese aufstellen. Nimmt man z. B. an, daß das SO_4-Radikal deshalb maskiert ist, weil seine beiden Valenzen direkt durch das Metall abgesättigt sind, so wäre das grüne Sulfat wie folgt zu schreiben:

$$SO_4 : Cr \cdot SO_4 \cdot Cr : SO_4$$
$$SO_4 : Cr \cdot SO_4 \cdot Cr : SO_4.$$

Bei der unter dem Einfluß von W. vor sich gehenden Umwandlung des zweiwertigen SO_4-Radikals in die beiden einwertigen SO_4H- und OH-Radikale läßt das vorstehende Schema die Existenz einer Klasse von Dichromsalzen voraussehen, von denen Vf. andere Typen bei der Konzentration der n. grünen Salze gefunden zu haben glaubt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 206—8. [28/1.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Colson, *Über einen besonderen Zustand der Materie beobachtet bei einem gelösten Chromsalz.* Vf. hat (vgl. vorstehendes Referat) gezeigt, daß das grüne Salz das man durch Erhitzen von festem violetten Chromsulfat über 90° erhält, polymerisiert ist, und zwar scheint es, als ob die Polymerisation bei 90° vollständiger sei als bei 110°. Vf. schließt nun aus weiteren Verss. über die Gefrierpunktserniedrigungen dieser Salze, daß das grüne Chromisulfat in Lsg. bei gleicher Temperatur und gleichen Bedingungen in zwei Zuständen vorhanden ist: in einem Anfangszustand als $[Cr_2(SO_4)_3]_2$ und in der n. Form $Cr_2(SO_4)_3$, die durch langsame Dissoziation der Doppelmoleküle entsteht. Daß der Vorgang reversibel ist, geht aus folgendem Vers. hervor: Werden die Lsgg. des grünen Sulfats, die der n. Form entsprechen, bei 12° im Vakuum verdampft, so entsteht eine zähe M., die, wie Vf. aus den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung schließt, polymerisiertes Sulfat enthält. Es scheint, daß alle n. grünen Chromsalze, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, in den Lsgg. sowohl polymerisiert als auch in n. Zustand vorhanden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 325—26. 11/2.) BRILL.

H. Hort, *Über Umwandlungswärmen von Eisen.* Vf. untersucht die Wärmevorgänge beim Längen der Metalle, speziell des Eisens. Die beim Fließen auftretende Wärmemenge wird in einem Wassercalorimeter bestimmt und mit der aufgewendeten Längungsarbeit verglichen; die Differenz ist die latente oder Umwandlungswärme des Eisens. Das Material ist sehr rein (ca. 0,1% C, 0,1% Si, 0,1% Mn, 0,02% S, 0,03% Cu). Das Fließen des Metalles erfolgt anfangs ungleichmäßig, lokal, dann gleichmäßig. Etwa 10% der aufgewendeten Arbeit sind ein Äquivalent für die Umwandlungswärme. Die absoluten Werte sind für geglühtes und nicht geglühtes, für frisches und schon einmal gelängtes Fe verschieden, 0,017 bis 0,091 Grammcalorien pro g Fe. Bei Au und Ag hat man chemisch 0,016 und 0,030 g cal./g gefunden. (Physikalische Ztschr. **8**. 54—55. 15/1. 1907. [4/12. 1906.] Göttingen. Inst. f. angew. Mechanik.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. Matignon u. M. Delépine, *Thoriumchlorid, -oxychlorid, -hydrür und -nitrid.* Wird Thorerde in einem Porzellanrohr in einem trockenen ClCO·Strom stark erhitzt, so geht sie langsam in *Thorchlorid* über, welches z. T. sublimiert. Rascher erfolgt die Umwandlung in Chlorid, wenn man die Thorerde in einem Glasrohr im CCl_4-Dampf auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher ein Verdampfen des Chlorids noch nicht stattfindet. Bei der Darst. größerer Chloridmengen erhält man Prodd., die in der Regel mit geringen Mengen von Oxychlorid verunreinigt sind, ohne daß hierdurch deren Klarlöslichkeit in W. beeinträchtigt wird. Im weiteren Verlauf der Rk.: $2CCl_4 + ThO_2 = ThCl_4 + 2COCl_2$ bildet sich durch Zers. des überschüssigen CCl_4 auch Cl, Perchloräthan u. Tetrachloräthylen. — Unterbricht man die Einw.

des CCl_4 in dem Augenblick, wo das Prod. eine Zus. von 8—9 $ThCl_4$ auf 1 ThO_2 besitzt, so kann man durch Zerreiben der erstarrten Reaktionsmasse mit absol. A., in dem das Chlorid l., das Oxychlorid aber unl. ist, leicht reines, in Nadeln krystallisiertes *Thoriumoxychlorid*, $ThOCl_2$, ll. in W. ohne die geringste Trübung, erhalten. An der Luft zieht das Oxychlorid W. an und erweicht zunächst, um dann zu einem Hydrat $ThOCl_2 \cdot 6H_2O$ wieder zu erstarren. Dieses Hydrat verliert im Vakuum leicht ein Mol. W., ohne daß der Wasserverlust an diesem Punkte sein Ende erreichte. Beim Eindunsten einer wss. Oxychloridlsg. im Vakuum über H_2SO_4 wurden einmal Krystallkrusten von der Zus. $ThOCl_2 \cdot 3H_2O$ erhalten.

Durch Einw. von metallischem Na auf wasserfreies $ThCl_4$ ließ sich reines *Thoriummetall* nicht erhalten. Das auf die angegebene Weise dargestellte Metall enthielt beträchtliche Mengen von Thorerde. — *Thoriumhydrür*, ThH_4; (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 36; C. **1901**. I. 295). Das Hydrür dissoziiert sehr leicht; sein Dissoziationsdruck erreicht bei etwa 390° den Atmosphärendruck. Cl greift das Hydrür bei gewöhnlicher Temperatur auffälligerweise nicht sofort an. Aus dem Gesetz der Konstanz der Entropieänderung in monovarianten Systemen läßt sich die Bildungswärme: $^1/_2$Th fest + H_2 Gas = $^1/_2ThH_4$ fest zu + 21,4 Cal. berechnen. — *Thoriumnitrid*, Th_3N_4; (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 36; C. **1901**. I. 295). Kastanienbraunes, unschmelzbares Pulver. Das polymere, citronengelbe Thoriumnitrid von Kohlschütter ist möglicherweise ein Oxynitrid von der Zus. $Th_4O_3N_4$. (Ann. Chim. Phys. [8] **10**. 130—44. Jan.) Düsterbehn.

William Miller, *Zeemanneffekt an Mangan und Chrom.* In einem Magnetfelde von ca. 27000 CGS.-Einheiten wurde ein Induktionsfunken mit Salzen der zu untersuchenden Metalle gefärbt und sein Bild mittels einer Quarzlinse auf den Spalt einer großen Rungeschen Konkavgitteraufstellung geworfen und photographiert. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Physikalische Ztschr. **7**. 896—99. 1/12. [7/11.] 1906. Göttingen. Physik. Inst. der Univ.) Sackur.

M. Berthelot, *Über die chemischen Wirkungen des Radiums.* Aschefreies Papier, mit Radium und Luft in ein Glasrohr eingeschlossen, hatte O_2 u. N_2 aufgenommen unter B. von CO_2 u. von Verbb., wie Vf. sie früher bei Papier, das elektrischen Einww. ausgesetzt war, beobachtete (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 671; C. **98**. I. 880; Ann. Chim. Phys. [7] **16**. 62; C. **99**. I. 325). Die N_2-Aufnahme scheint nicht zu erfolgen, wenn die Ra-Strahlen erst noch durch Glas gehen müssen, dagegen O_2-Aufnahme. Nicht durch direkte, aber durch Strahlen, die Glas passiert haben, werden J_2O_5 und reine konz. Salpetersäure (wie durch Luft und Wärme) zersetzt.

Ra, 11 Monate im Dunkeln in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt, welches, in eine doppelte Lage graues Löschpapier eingehüllt, in einem zweiten offenen Glasgefäße sich befand, hatte den unteren Teil des ersten Rohres geschwärzt mit einem Stich ins Violette, während das zweite Rohr sich viel stärker violett gefärbt hatte. Diese Färbungen gehen durch die ganze Dicke des Glases, verschwinden bei Rotglut. Die Schwärzung ist der B. von Metallsulfiden und Spuren von Metall zuzuschreiben, die Violettfärbung der Oxydation eines Mangansalzes. Durch Sonnenstrahlen kann eine ähnliche Violettfärbung entstehen.

Vf. unterscheidet 3 Arten chemischer Einw. durch Ra-Strahlen: Direkte Rkk., Rkk. durch eine dünne Glasschicht hindurch, Rkk. durchdringender Art (wie die Violettfärbung von Glas), die durch mehrere Glasschichten hindurchgehen. In welcher Beziehung diese Rkk. zu den 3 Arten der Ra-Strahlen (α-, β-, γ-Strahlen)

stehen, kann man wegen der Langsamkeit der Rkk. schwer entscheiden. (LIEBIGs Ann. 351. 504—9. 22/2. 1907. [20/7. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].)
GROSCHUFF.

M. Levin, *Einige Eigenschaften des Aktiniums.* Die leichte Verdampfbarkeit des Aktiniumniederschlages ist bekannt. Vf. mißt die Verdampfungsgeschwindigkeit im elektrischen Ofen. Ein Pt-Draht wird aktiv gemacht, indem er der Emanation negativ geladen einige Stunden ausgesetzt wird, so daß die niedergeschlagenen Prodd. den Zustand des Gleichgewichts erreichen. Unmittelbar nach der Erhitzung wird die Aktivität bestimmt und in % berechnet unter der Annahme, daß die Aktivität des Drahtes während der Erhitzung mit einer Periode von 36 Minuten abfällt. Aktinium A ist unterhalb 400° nicht flüchtig, oberhalb 400° tritt Verflüchtigung ein; doch wächst der Betrag dem Steigen der Temperatur nicht proportional. Bei 750° ist in 10 Min. praktisch alles Aktinium A verdampft. Die Verflüchtigungstemperatur von Aktinium B liegt bei ca. 700°. Wie beim Th ist der erste, langsamer zerfallende Bestandteil des aktiven Nds. der flüchtigere.

Elektrolysiert man eine salpetersaure Lsg. von Aktinium X zwischen Platinelektroden, so wird mit einer zur Wasserzers. ausreichenden Spannung an der Kathode eine größere Menge Aktinium A neben einem Überschuß von Aktinium B erhalten, während nur Spuren von Aktinium X abgeschieden werden und diese nur durch sekundäre Störungen. Aus ammoniakalischer Lsg. erhält man neben A und B auch X, analog wie beim Th. — Auch beim Aktinium sind die Elemente mit kurzer Periode die edleren. Der Satz von LUCAS (Physikalische Ztschr. 7. 340; C. 1906. I. 1817), daß der radioaktive Zerfall zur B. immer edlerer Elemente führt, läßt die Existenz der elektrochemisch neutralen Emanationen unberücksichtigt.

Bei Verwendung schwachsaurer Lsgg. von Aktinium X trübt sich die Lsg. an der Kathode, und es bildet sich auf der Kathode ein stark aktiver, gelblicher Nd. von Radioaktinium.

Da die Atomgewichte und somit die Konzentrationen der Lsgg. noch nicht bekannt sind, kann man den Aktiniumprodd. noch keine Plätze in der Spannungsreihe anweisen. Für andere radioaktive Elemente berechnet Vf. folgende Plätze: Thorium A zwischen Sb u. Hg, Thorium B bei Ag und Hg, Radium C zwischen Sb und Au; genaueres läßt sich nicht aussagen, da die Wertigkeit des Elementes unbekannt ist. Polonium bei Hg, so daß zwischen Polonium und Bi ein gewaltiger Spannungsunterschied besteht. (Physikalische Ztschr. 7. 812—15. 8/11. [23/9.] 1906. Göttingen.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Alex. Naumann, Ludwig Moeser u. Ernst Lindenbaum, *Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger.* Die beschleunigende Wrkg., die *Vanadinpentoxyd* auf einige Oxydationsprozesse ausübt, ist darauf zurückzuführen, daß unter Abgabe von O Vanadintetroxyd gebildet wird, das durch das Oxydationsmittel wieder in Pentoxyd verwandelt wird. Denn eine schwach erwärmte, saure Lsg. des Pentoxyds färbt sich auf Zusatz einer Zuckerlsg. blau, wodurch die B. des Tetroxyds angezeigt wird, das beim Erwärmen mit HNO_3 unter Gelbfärbung zu Pentoxyd oxydiert wird. — *Oxydation von Zucker zu Oxalsäure durch HNO_3.* Zweimal je 5 g Rohrzucker werden mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,4) im Wasserbade erwärmt, einmal nach Zusatz von 0,01 g Vd_2O_5. Nach 10 Min. werden je 10 ccm mit NH_3, $CaCl_2$ u. Essigsäure behandelt und die gefällte Oxalsäure mit Permanganat titriert. Dieser Vers. wird zeitweilig wiederholt. Dabei ergibt sich, daß in Ggw. des Vd_2O_5 die Oxydation bereits in ca. 2 Stunden beendet ist u. sehr viel glatter verläuft als die 10 Stunden erfordernde Rk. ohne Katalysator. Die Rk. soll unter 70° erfolgen, da sonst die Oxalsäure zu CO_2 verbrannt wird; ganz läßt sich die B. von CO_2 nicht vermeiden, so daß die theoretische Ausbeute nie erreicht wird. In der Kälte bringt Vd_2O_5 die

Rk. in 10—20 Stunden zu Ende, während ohne dasselbe eine merkliche Wrkg. der HNO_3 nicht beobachtet wird; man muß dann durch Erwärmen auf 80° die Rk. in Gang bringen und erhalten, was noch 3 Tage beansprucht. Bei 90° wird, in Ggw. von Vd_2O_5, die Oxalsäure in kurzer Zeit völlig zerstört. — Bei diesen Verss. wurde beobachtet, daß, entgegen vorliegenden Angaben, Oxalsäure in verd. HNO_3 oder HCl weniger l. ist als in W. Messungen der *Löslichkeit der Oxalsäure in HNO_3* bei 15° ergaben die Werte: 100 Tle. W.: 9,46; 100 Tle. HNO_3 D. 1,2: 3,06, D. 1,3: 2,57, D. 1,4: 2,76.

Oxydation von Äthylalkohol mit Luft zu Aldehyd und Essigsäure. Leitet man ein Gemenge von Luft und Alkoholdampf (erhalten beim Durchleiten von Luft durch A. von 55°) über eine in einer Verbrennungsröhre schwach erhitzte Vanadinpentoxydasbestschicht, so kommt dieser zum Glühen, das ohne äußere Erwärmung während des Überleitens andauert. In der Vorlage kondensiert sich der Aldehyd, der etwas Essigsäure enthält. — Die *Oxydation von Stanno- zu Stannisalz* mit HNO_3 oder $KClO_3$ u. HCl wird ebenfalls durch geringe Mengen Vd_2O_5 beschleunigt, was durch Parallelverss. an der verschiedenen Entw. von NO und Abnahmé des Reduktionsvermögens gegen $HgCl_2$ oder J konstatiert werden kann. — Ganz geringe Mengen Ammoniumvanadinat bewirken eine sofortige starke Jodabscheidung aus einer *neutralen Lösung von KJ und H_2O_2*. — Dagegen wird die Oxydation von *Ferro- und Manganosalzen* mit HNO_3 oder $KClO_3$ und HCl durch Vd_2O_5 nicht besonders beschleunigt. Gelegentlich dieser Verss. wurde beobachtet, daß die Oxydation der Ferrosalze mit HNO_3 in der Kälte unvollständig ist, da $FeCl_3$ durch HNO_2 reduziert wird; es entsteht also ein Gleichgewicht, das durch Fortschaffen der niederen Stickoxyde beseitigt werden kann. — Zum Schluß wird die Form eines Vorlesungsvers. zur Demonstration der „katalytischen" Wrkg. des Vd_2O_5 bei der Einw. der HNO_3 auf Zucker beschrieben. (J. f. pr. Ch. [2] **75**. 146—52. 16/2. Gießen. Chem. Univ.-Lab. des Prof. NAUMANN.) FRANZ.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Die Van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre.* Der Vf. weist die von LOSSEN (LIEBIGs Ann. **348**. 314; C. **1906**. II. 1179) gegen seine Verss. zur Prüfung dieser Hypothese erhobenen „berechtigten Einwendungen", als auf Mißverständnissen in betreff seiner Verss. beruhend, eindringlich zurück und verbindet hiermit einen Rückblick auf die geschichtliche Entw. der Konfigurationslehre. Diese hat in der Erklärung der optischen Isomerie zu einem großen Erfolge geführt, ist aber in der Deutung der Rkk. ungesättigter Verbb. vollständig gescheitert, da sie die chemischen Vorgänge, vermutlich auf der zu mechanischen Auffassung des Wesens der Valenz ruhend, durch mechanische Vorstellungen zu erklären sucht. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 105—20. 16/2. 1907. [Nov. 1906.] Mass. U. S. A. TUFTs College.) FRANZ.

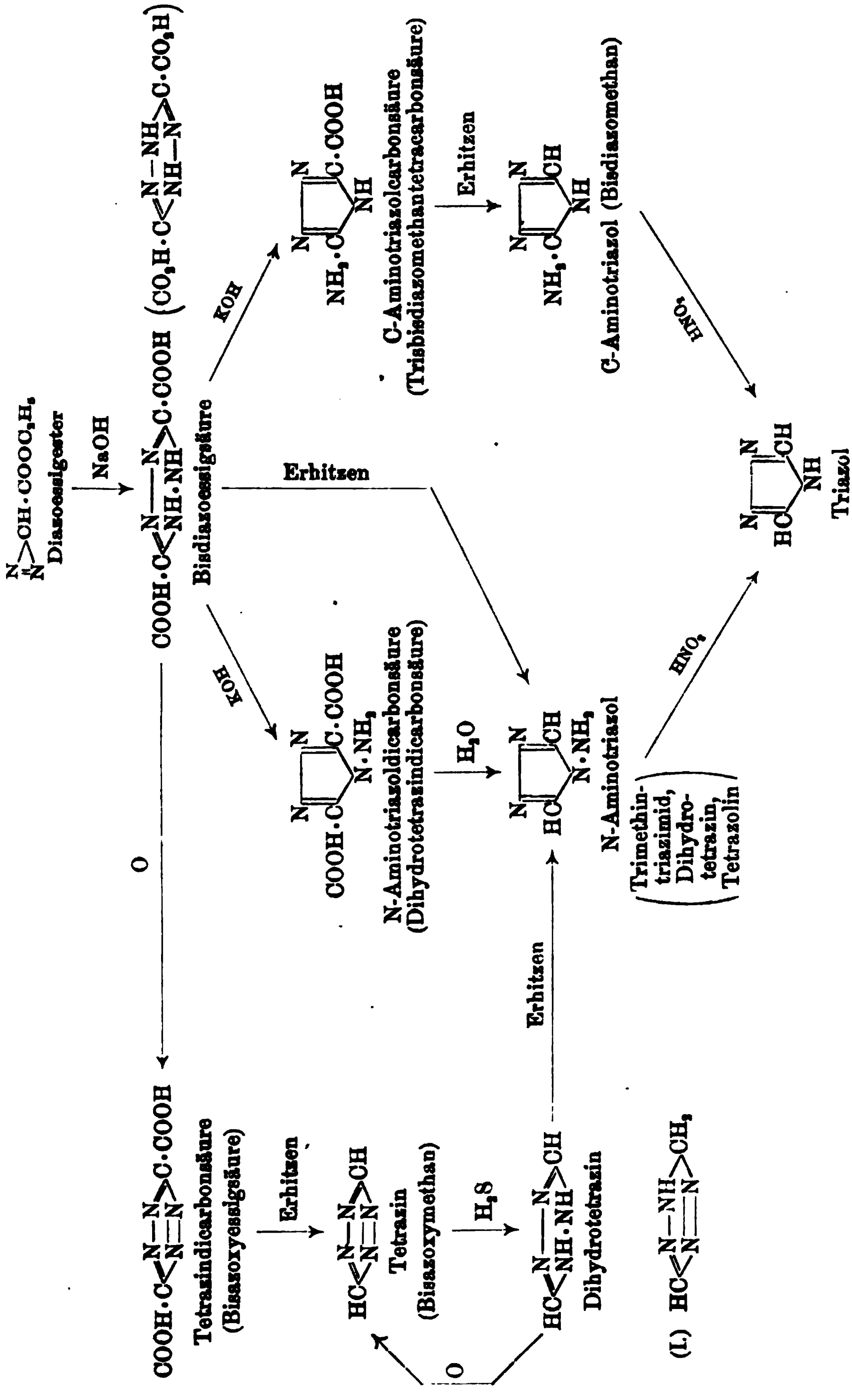
Amé Pictet u. **Eugène Khotinsky**, *Über das Acetylnitrat.* Dargestellt wurde das Acetylnitrat durch Auflösen von Salpetersäureanhydrid in Essigsäureanhydrid in der Kälte: $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + NO_2 \cdot O \cdot NO_2 = 2CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$. Farblose, sehr bewegliche, stark hygroskopische Fl., Kp_{77}. 22°, explodiert bei raschem Erhitzen sehr heftig, raucht stark an der Luft. Wird das Reaktionsprod. unter n. Druck erhitzt, so bildet sich bei 60° *Tetranitromethan* unter Entw. nitroser Dämpfe. Das Acetylnitrat reagiert mit den Alkoholen unter B. von Essig- oder Salpetersäureestern, je nach der Natur des A. u. der Temperatur. Anilin wird in ein äquimolekulares Gemisch von Acetanilid u. Anilinnitrat verwandelt. Gegen die aromatischen

Verbb. verhält sich das Acetylnitrat wie ein energisches Nitrierungsmittel. Bzl., Toluol, Anthracen, Thiophen werden bereits unterhalb 0° nitriert; bei Substitutionsprodd. des Bzl. erfolgt die Nitrierung vorzugsweise in o-Stellung. So bildet Toluol zehnmal mehr *o-Nitrotoluol*, als p-Nitrotoluol. Acetanilid liefert ausschließlich *o-Nitroacetanilid*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 210—12. [28/1.*].) DÜSTERB.

R. Scholl, *Über die Löslichkeit von Silbernitrat in Nitrilen.* (Vgl. S. 457.) Richtigstellung eines Literaturzitats in bezug auf die Löslichkeit von $AgNO_3$ in Nitrilen, besonders in Benzonitril. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 758. 23/2. [8/2.].) BLOCH.

Th. Curtius, August Darapsky und **Ernst Müller**, *Über die sogenannte Trisbisdiazomethantetracarbonsäure und das zugehörige Bisdiazomethan.* (Vgl. CURTIUS, THOMPSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1383. 3398. 4140; C. **1906**. I. 1872; II. 1824; **1907**. I. 278; weiter Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1388. 3400. 3410. 3776; **40**. 87; C. **1906**. I. 1873; II. 1824. 1826; **1907**. I. 23. 642.) Im nachfolgenden klären die Vff. die Prodd. längerer Einw. von *starker Kalilauge auf Diazoessigester*, bezw. *bisdiazoessigsaures Kalium* auf. HANTZSCH und SILBERRAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 75; C. **1900**. I. 456) erhielten, als sie Diazoessigester längere Zeit mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad digerierten, Trisbisdiazomethantetracarbonsäure und das neutrale K-Salz der *Dihydrotetrazindicarbonsäure*, aus letzterem dann beim vorsichtigen Sättigen der wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 die S. vom F. 287°, welche sehr schwer frei von anorganischen Salzen zu gewinnen sei. Die Vff. erhielten ebenfalls beide Säuren bei dieser Rk., stellten aber fest, daß die Verb. vom F. 287° das saure Kaliumsalz, nicht die freie S. ist; sie erhielten die freie S. durch Zers. des neutralen K-Salzes mit sehr viel verd. H_2SO_4 als einen Körper vom F. 77°. — Für die reine *Trisbisdiazomethantetracarbonsäure* stellten die Vff. fest, daß sie die Formel $C_3H_4O_2N_4 + {}^1/_2H_2O$ habe, beim Schmelzen quantitativ in ${}^1/_2H_2O$, CO_2 und sog. Bisdiazomethan zerfalle, und daß sie identisch ist mit der von THIELE und MANCHOT (LIEBIGs Ann. **303**. 33; C. **98**. II. 1259) dargestellten *C-Aminotriazolcarbonsäure*. Daraus folgt, daß auch *Bisdiazomethan* identisch ist mit *C-Aminotriazol*. Nach BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2618 u. 4106; C. **1906**. II. 1440; **1907**. I. 280) kommt der *Dihydrotetrazindicarbonsäure* von HANTZSCH u. SILBERRAD die Formel einer *1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure* zu. Es geht also der 6-gliedrige Ring der Bisdiazoessigsäure in die gegen Alkalien besonders beständigen 5-gliedrigen Ringe beider Aminotriazole über. — Nach HANTZSCH und SILBERRAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 80) geht „Bisdiazomethan" mit alkoh. HCl in „Dihydrotetrazinchlorhydrat" über, also C-Aminotriazol in N-Aminotriazolchlorhydrat. Beide Chlorhydrate schm. bei der gleichen Temperatur, unterscheiden sich aber im Verhalten zu salpetriger S.; C-Aminotriazolchlorhydrat läßt sich diazotieren und mit Aminen zu Azofarbstoffen kuppeln, N-Aminotriazolchlorhydrat gibt mit HNO_2 unmittelbar Triazol. C-Aminotriazol geht aber mit HCl nicht in N-Aminotriazol über.

Durch Reduktion von 1,2,4,5-Tetrazin (Bisazoxymethan) gewannen HANTZSCH und LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3679; C. **1901**. II. 368) eine Verb. vom F. 148°, die sie für identisch hielten mit „Bisdiazomethan" (C-Aminotriazol). Eine Rückverwandlung dieser Substanz durch Oxydation in Tetrazin gelang ihnen nicht. Die Vff. haben jetzt ihr Prod. der Reduktion von 1,2,4,5-Tetrazin mit H_2S in fester Form isoliert. Das *Dihydrotetrazin* bildet hellgelbe Prismen vom F. 125 bis 126°, die sich im Gegensatz zu N- und C-Aminotriazol schon an der Luft unter Rotfärbung leicht oxydieren und mit HNO_2 glatt Tetrazin geben. Das Dihydrotetrazin löst sich in konz. HCl für einen Augenblick klar auf, darauf scheidet sich Hydrazinchlorid ab; mit H_2SO_4 entsteht rasch Hydrazinsulfat neben Ameisensäure. Die Hydrolyse dieses echten 6-gliedrigen Dihydrotetrazins ist also analog dem


Diazoessigester
NaOH
Bisdiazoessigsäure
KOH
KOH
Erhitzen
C-Aminotriazolcarbonsäure
(Trisbisdiazomethantetracarbonsäure)
Erhitzen
C-Aminotriazol (Bisdiazomethan)
HNO₂
Triazol
N-Aminotriazoldicarbonsäure
(Dihydrotetrazindicarbonsäure)
H₂O
N-Aminotriazol
(Trimethintriazimid, Dihydrotetrazin, Tetrazolin)
HNO₂
O
Tetrazindicarbonsäure
(Bisazoxyessigsäure)
Erhitzen
Tetrazin
(Bisazoxymethan)
H₂S
Dihydrotetrazin
Erhitzen
O
(I.)

Zerfall der zugehörigen Dicarbonsäure, der Bisdiazoessigsäure. — Bülow betrachtet die N-Aminotriazoldicarbonsäure als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure. Nun erhielten die Vff. aber bei der Zers. von Salzen der N-Aminotriazoldicarbonsäure mit Säuren in der Wärme stets unter Verlust von CO_2 N-Aminotriazol, welch letzteres gegen verd. Säuren sehr beständig ist und erst bei längerem Erhitzen damit im Rohr bei höherer Temperatur Hydrazinsalz liefert. Bisdiazoessigsäure zerfällt also bei der Hydrolyse unmittelbar in Hydrazin und Oxalsäure ohne B. des von Bülow angenommenen Zwischenprod. Beim Schmelzen geht Dihydrotetrazin in N-Aminotriazol über. Daraus dürfte sich die B. von N-Aminotriazol beim Erhitzen von Bisdiazoessigsäure erklären.

In der Tabelle auf S. 1027 sind die beschriebenen Umwandlungen zusammengestellt; die älteren, unrichtigen Bezeichnungen der Körper sind eingeklammert.

Unter den 4 strukturchemisch in Betracht zu ziehenden Dihydrotetrazinen ist erst eines bekannt, das N-1,2-Dihydrotetrazin. Das C,N-Dihydrotetrazin von Ruhemann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1228; C. **1906**. I. 1660) müßte bei der Hydrolyse 1 Mol. Formalazin, bezw. 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Hydrazin neben 1 Mol. N liefern; ein derartiges Verhalten zeigt Pseudodiazoacetamid (vgl. S. 23); *Pseudodiazoacetamid* ist daher das Dicarbonsäureamid des C,N-Dihydrotetrazins von der Formel I. (s. Tabelle). Für die Formulierung der *Bisdiazoessigsäure*, resp. für ihr Dihydrotetrazin konnten die Vff. eine Entscheidung zwischen den in der Tabelle angegebenen Formeln nicht treffen; vielleicht liegt ein ähnlicher Tautomeriefall mit unbestimmter Lage der Doppelbindung bei unbesetzter Imidgruppe vor wie bei den Pyrazolen (Knorr, Liebigs Ann. **279**. 188) und vielleicht auch bei den Triazolen.

Experimenteller Teil. *N-Aminotriazoldicarbonsäure*, $C_4H_4O_4N_4$; Darst. siehe Original; F. 77°. — $C_4H_2O_4N_4K_2$; wl. in W. und starker KOH; das saure K-Salz, $C_4H_3O_4N_4K$, ist wl. in W. u. zers. sich beim Erwärmen mit W. in N-Aminotriazol u. $2CO_2$. Das Ag-Salz gibt, in W. suspendiert, mit H_2S ebenfalls N-Aminotriazol. — *C-Aminotriazolcarbonsäure;* F. der mit ihrem NH_4-Salz verunreinigten S. 196°; swl. in h. W., krystallisiert mit $^1/_2H_2O$, das es langsam im Vakuum über H_2SO_4, rascher bei 100° verliert, geht mit h. W. u. besonders beim Erhitzen bei 180—185° in C-Aminotriazol über. — *Äthylester*, F. 248° (aus A.). — *C-Aminotriazol*, Krystalle (aus A.), F. 159°. — $C_2H_4N_4$, HCl; harte, weiße, warzenförmig vereinigte Krystalle (aus w. A.), F. 153°. — Pikrat, F. 231° unter Zers. — *Benzal-C-aminotriazol*, $C_9H_8N_4$; aus C-Aminotriazol in absol. A., Benzaldehyd und Pyridin; feinkrystallinischer, weißer Nd.; F. 210°; swl. — *Chlortriazol;* Krystalle (aus Bzl.), F. 168—169°, sublimiert in weißen Nadeln. — *N-Aminotriazol*, $C_2H_4N_4$, entsteht auch aus N-aminotriazoldicarbonsaurem Silber, suspendiert in W. u. H_2S; aus 1,2,4,5-Dihydrotetrazin vom F. 125—126° beim Schmelzen. — *Triazol;* zur Darst. verdampft man N-Aminotriazolhydrochlorid und $NaNO_2$ in wss. Lsg. auf dem Wasserbad zur Trockene und kocht den Rückstand mit Bzl. aus. Farblose, seideglänzende Nadeln, F. 120,5°. — *N-1,2-Dihydrotetrazin;* aus 0,5 g reinem Tetrazin, gelöst in 20 ccm W. und H_2S unter Eiskühlung. Glänzende, hellgelbe, schräg abgeschnittene, lebhaft polarisierende Prismen (aus Ä. oder Bzl.); sll. in W.; ll. in A.; schwerer l. in Ä. oder Bzl., reagiert schwach sauer und wirkt stark reduzierend, indem es in rotes Tetrazin übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 815—37. 9/3. [8/2.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) Bloch.

Luciano Rossi, *Einwirkung von Ammoniak auf die Itacon- und Pyrocinchonanhydride.* Bei Einw. von alkoh. NH_3 auf Pyrocinchonanhydrid bei verschiedenen Temperaturen erhält man stets *Pyrocinchonimid*, $C_6H_7O_2N$, F. 113°, wenn der Vers. im Einschlußrohr bei 108—110°, bezw. F. 118°, wenn er im Autoklaven bei 130, 160, 180 oder 200° vorgenommen wurde. Mit flüssigem NH_3 liefert das Anhydrid

im Autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur sowohl wie bei 70—80°, bezw. 100° einen gelbbraunen Sirup, aus dem sich keine Aminosäuren isolieren ließen. Bei Einw. von flüssigem NH_3 unter denselben Bedingungen auf *Itaconanhydrid* entstand ein gelbbrauner Sirup, der wahrscheinlich ein *Monoamid* enthält. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 860—66. 16/2.) ROTH-Cöthen.

C. Neuberg und **P. Mayer**, *Zwei neue Bildungsweisen des Isoserins.* Unter Benutzung des von C. NEUBERG u. H. WOLFF angegebenen Verfs. zur Darst. von Oxyaminosäuren mittels Anwendung der Cyanhydrinrk. auf Aminoaldehyde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4018; **36**. 618; C. **1903**. I. 392 und 766) konnten Vff. aus dem Aminoacetaldehyd das *Isoserin* darstellen. Zu dem Isoserin kamen sie auch bei der Einwrkg. von NH_3 auf α-Brom-β-oxypropionsäure. — 1. Eine frische, aus 10 g Aminoacetat dargestellte Lsg. von salzsaurem Aminoacetaldehyd wurde mit verd. NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. und gleichzeitig mit der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge 50% CHN versetzt. Nach 8tägigem Stehen war das Reduktionsvermögen gegen FEHLINGsche Lsg. verschwunden. Die Fl. wird gekocht, auf ca. 50 ccm eingeengt, nach Zusatz von 50 ccm rauchender HCl noch $^1/_2$ Stunde erwärmt. Die Lsg. wird im Vakuum zum dicken Sirup konzentriert, in W. gel., mit Bleicarbonat erwärmt, das wasserklare Filtrat der Bleisalze von Blei befreit, mit Kupfercarbonat gekocht, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt, mit W. verd. und in absoluten A. eingetropft. Die krystallisierte Verb. hat die Zus. $C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$. — 2. 11 g Dibrompropionsäure wurden in W. gel. mit 6,7 g Silbercarbonat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, vom Bromsilber abfiltriert, nach Zugabe von festem Ammoniumcarbonat bis fast zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit 70 ccm konz. NH_3 u. 30 g Ammoniumcarbonat im Autoklaven auf 100° erhitzt. Zur Entfernung des Ammoniumbromids wurde der Autoklaveninhalt für sich, dann mit einer Lsg. von 22 g Bariumhydroxyd unter Ersatz des verdampften W. mehrere Male im Vakuum eingedampft, das Barium durch H_2SO_4 entfernt, das Filtrat mit Bleioxyd gekocht, von $PbSO_4$ u. $PbBr_2$ abfiltriert, das Blei durch H_2S entfernt. Die eingeengte Lsg. scheidet auf Zusatz von A. weiße Krystalle von Isoserin ab. Ausbeute 1,2 g. *Isoserinnaphthylcyanat* F. 181°. — (Biochem. Ztschr. **3**. 116—20. 31/1. 1907. [3/12. 1906.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

E. Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke.* Bei näherem Studium der „löslichen Stärke“ von FERNBACH u. WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1403; C. **1905**. II. 121) ergaben sich bei fünf nacheinander folgenden Behandlungen mit Säure und Wegwaschen aller l. Teile mit destilliertem W. für die Gesamtasche folgende Zahlen in g auf 100 g Stärke nach der Folge der Reinigung: ursprüngliche Stärke 3,31, I. 1,95, II. 1,715, III. 145, IV. 126, V. 1,24. Gehalt an H_3PO_4, bezw. 1,915, 1,318, 1,177, 1,148, 1,121, 1,117. Die Asche, die einen integrierenden Bestandteil des Körpers zu bilden scheint, enthält außer Phosphor, Silicium, Mangan und Basen. Der Phosphor ist nicht in organischer Form in der Stärke vorhanden. — Zusatz von Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure beschleunigt die Koagulation der kolloidal gelösten Stärke, die auch bei niederer Temperatur schneller vor sich geht; Wärme und Alkalien hingegen führen die vorher koagulierte Stärke in den scheinbar l. Zustand zurück. Salze infolge Hydrolyse von saurer oder basischer Rk. wirken wie Säuren, bezw. Basen; Neutralsalze sind ohne jede Wrkg. auf die Koagulation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 501—3. [4/3*].) RONA.

Oscar Guttmann, *Zur Kenntnis der Kollodiumwolle.* Der Befund LUNGEs (S. 947), daß man bei der Herst. von Kollodiumwolle nach der vom Vf. gegebenen

Vorschrift nur wenig in Ä.-A. l. Prod. erzielt, ist wegen Verschiedenheit der Bedingungen etc. nicht auf die Verhältnisse im Großen zu übertragen. — Aus der Arbeit von LUNGE läßt sich noch folgern, daß die Temperatur, bei welcher 100% Löslichkeit erreicht werden, umso niedriger ist, je konzentrierter das Säuregemisch, u. je größer der N-Gehalt und die Viscosität ist. Je mehr N-Gehalt und Viscosität man also von der Nitrocellulose verlangt, bei desto niedrigerer Temperatur kann sie erzeugt werden, u. desto konz. kann das Säuregemisch sein. (Z. f. angew. Ch. **20**. 262—64. 15/2. 1907. [27/12. 1906.] London.) BLOCH.

H. Finger, *Über Abkömmlinge des Cyanurs.* (Vorläufige Mitteilung.) Gibt man zu überschüssigem Hydrazinhydrat in A. Cyanurchlorid in Acetonitril langsam hinzu, so entsteht ein weißer Nd. von *Cyanurtrihydrazid*, $(CN)_3(NHNH_2)_3$. Es ist sll. in wss. Mineralsäuren und Eg. Diese Lsgg. geben mit Aldehyden und Isatin Kondensationsprodd. Acetessigester löst das Hydrazid unter Rk. Die konz. Lsg. des Chlorhydrates gibt mit einer Lsg. von $NaNO_2$ einen in Ä. l., festen, weißen Körper, welcher beim Erhitzen explodiert u. mit NaOH Stickstoffwasserstoff liefert; er ist wohl *Kohlenstickstoff*, C_3N_{12} (Cyanurtriazid). Cyanurchlorid reagiert in Acetonitril lebhaft mit $AgNO_3$ unter Abscheidung von AgCl; aus der Mutterlauge scheiden sich farblose Krystalle ab, welche vielleicht *Trinitrocyanur* sind. (J. f. pr. Ch. [2] **75**. 103—4. 31/1. Darmstadt. Inst. f. org. Chem. d. Techn. Hochsch.) FRANZ.

A. Brissemoret, *Über einige neue Derivate des Kaffeins. Beitrag zum Studium seiner gerbstoffartigen Verbindungen.* (Kurzes Ref. nach Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1906**. II. 322.) Eine Stütze für die Annahme, daß das Phenolmolekül durch ein freies Phenolhydroxyl gebunden wird, sieht Vf. darin, daß das Kaffein auch mit Phenolsäureestern, z. B. dem Gallussäuremethylester, $C_6H_2(OH)_3(COOCH_3)$3,4,5,1, eine additive Verb. bildet. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **13**. 613—16. Nov. 1906.) LEIMBACH.

Th. Weyl, *Reduktionen mit amorphem Phosphor. II.* (Vgl. S. 541.) In Fortführung seiner früheren Verss. hat der Vf. die Einw. von P auf *Nitrobenzol* in Ggw. von Alkalien untersucht. — Läßt man Nitrobenzol zu einem sd. Gemisch von W., NaOH und rotem P hinzutropfen, so erhält man bis zu 16,4% *Anilin.* — Kocht man das Reaktionsgemisch längere Zeit am Rückflußkühler, oder erhitzt man es im geschlossenen Rohr, so bilden sich neben nur wenig Anilin die Zwischenprodd. zwischen Nitrobenzol und Anilin: *Azobenzol*, *Hydrazobenzol* u. *Azoxybenzol.* Außerdem werden große Mengen leichter l. Stoffe, z. B. Phenole, erhalten. — Die Einw. von Alkalien und P auf Nitrobenzol unterscheidet sich wesentlich von der Einw. von P und W. Während in letzterem Falle bis zu 80% Anilin entstehen, erfolgt bei ersterem Verf. nur eine teilweise Reduktion zu den oben genannten Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 970—74. 9/3. [26/2.].) SCHMIDT.

Emil Fröhlich, *Darstellung von N,N'-Dialkylmethylendiarylaminen und Homologen.* Sekundäre Amine geben mit Formaldehyd gemischte ditertiäre Methylenbasen, wie N,N'-Dimethylmethylendianilin, mit Äthylenbromid oder Trimethylenbromid die entsprechenden Äthylen- oder Trimethylenbasen. — Beim Schütteln von Methylanilin mit wss. 34%ig. Formaldehydlsg. entsteht das *N,N'-Dimethylmethylendianilin*, $[C_6H_5\cdot N(CH_3)]_2CH_2$; hellgelbes, dickflüssiges Öl; Kp_{23}. 227°. — Das aus Äthylanilin und Formaldehyd gewonnene *N,N'-Diäthylmethylendianilin*, $[C_6H_5\cdot N(C_2H_5)]_2CH_2$, krystallisiert aus h. Lg. in Prismen; F. 76—77°; ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf. — Durch Erwärmen von Methylanilin mit Äthylenbromid auf 60—70° wird das *N,N'-Dimethyläthylendianilin*, $[C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2-]_2$, dargestellt; Prismen aus h. Lg., F. 47—48°; Kp_{45}. 245°. — Pikrat, $C_{16}H_{20}N_2\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbliches

Pulver, schm. bei 180° unter Zers. — *N,N'-Diäthyläthylendianilin*, $[C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2-]_2$. Prismen aus Lg., F. 75°; Kp_{45}. 245°. — Pikrat, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver, schm. bei 189—190° unter Zers. — Das aus Methylanilin und Trimethylenbromid bei 60—70° gewonnene *N,N'-Dimethyltrimethylendianilin*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2]_2CH_2$, krystallisiert aus h. Lg. in Prismen vom F. 46—47°; Kp_{70}. 270 bis 272°. — Pikrat, $C_{17}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver, schm. bei 183—184° unter Zers. — *N,N'-Diäthyltrimethylendianilin*, $[C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2]_2CH_2$, aus Äthylanilin und Trimethylenbromid auf dem Wasserbade erhalten; dickes, gelbliches Öl, Kp_{30}. 245—247°. — Pikrat, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver, schm. bei 177° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 762—65. 9/3. [11/2.] Riga. Synth. Lab. des Polytechn. Inst.) SCHMIDT.

Kennedy Joseph Previté Orton und **Joseph Edward Coates**, *Der Einfluß des Lichtes auf Diazoreaktionen. I.* (Teilweise mitbearbeitet von **Frances Burdett.**) Lsgg. von Diazoniumsalzen in W., A., Methylalkohol, Eg. oder Ameisensäure zers. sich am Licht schnell, sind aber in vielen Fällen lange haltbar, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden (vgl. Proceedings Chem. Soc. **21**. 168; C. **1905**. II. 129). Das Prod. der Rk. hängt von dem Lösungsmittel ab. In wss. Lsg. entsteht Phenol, in Methyl- u. Äthylalkohol hauptsächlich die Phenoläther, in einigen Fällen wird eine gewisse Menge des Diazoniumsalzes gleichzeitig in einen KW-stoff umgewandelt, indem die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. In Eg. entsteht als einziges Prod. ein Phenylacetat, während in Ameisensäure die Rk. nach folgender Gleichung verläuft: $Ar \cdot N(X) \colon N + HCOOH = ArH + N_2 + CO_2 + HX$. In den meisten Fällen verlaufen diese Rkk. quantitativ, auch können manche Diazoverbb., welche beim Erhitzen mit dem betreffenden Lösungsmittel keine Phenole, Äther oder Phenylacetate liefern, durch Belichtung zu diesen Umsetzungen gebracht werden (z. B. s-Tribromdiazobenzol). Lsgg. von Diazotaten (Isodiazotaten) wurden durch Licht nicht beeinflußt. Hohe Konzentrationen an S. (z. B. 25% H_2SO_4) beeinflussen die Zers. der Diazoniumsalze nicht. Belichtung von Lsgg. von Diazoniumsulfaten in 95%ig. H_2SO_4 bewirkt die Umwandlung in das entsprechende Phenol. Diese Tatsachen scheinen die HANTZSCHsche Ansicht, daß Phenole aus Syn-Diazohydroxyden entstehen, unhaltbar zu machen, da in so stark sauren Lsgg. eine Hydrolyse des Diazoniumsalzes und B. des Diazoniumhydroxyds kaum stattfinden kann.

Experimenteller Teil. *s-Tribromdiazobenzol*. Wss. Lsg. der reinen Salze sind völlig farblos, werden aber schon bei kurzer Belichtung gelb u. trübe. Ebenso lichtempfindlich sind die Lsgg. in A., Methylalkohol und Eg. Belichtet man eine 1%ige Lsg. des Diazoniumsulfats in 15%ig. H_2SO_4 mit direktem Sonnenlicht, so scheidet sich neben dem entsprechenden Chinondiazid *s-Tribromphenol*, $C_6H_3OBr_3$, vom F. 92° ab. In alkoh. und methylalkoh. Lsg. entsteht *s-Tribrombenzol* und bei Belichtung mit Sonnenlicht daneben *s-Tribromphenetol* oder *s-Tribromanisol*. In Eg. ist das Diazoniumsulfat im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig; bei Belichtung entsteht schnell *s-Tribromphenylacetat*, $C_8H_5O_2Br_3$. Nadeln. F. 82°. In Ameisensäure entsteht bei Belichtung hauptsächlich s-Tribrombenzol neben wenig s-Tribromphenol. — *2,6-Dibromdiazobenzol* liefert in wss. Lsg. am Licht leicht *2,6-Dibromphenol*, $C_6H_4OBr_2$. F. 56°. — *2,3,4,6-Tetrabromdiazobenzol* liefert neben etwas Chinondiazid *2,3,4,6-Tetrabromphenol*, $C_6H_2OBr_4$. F. 115°. — *2,4,6-Tribrom-3-nitrodiazobenzol* zers. sich in wss. Lsg. sehr kompliziert. — *5-Brom-4-diazo-m-xylol* liefert *5-Brom-m-4-xylenol*, C_8H_9OBr. Bei gewöhnlicher Temperatur ölig. Kp_{20}. 112°. D^{11}_4. 1,4607. Entsteht auch durch Bromierung von m-4-Xylenol. — *6-Brom-ψ-cumidin* (*6-Brom-5-amino-1,2,4-trimethylbenzol*), $C_9H_{12}NBr$. Entsteht leicht durch Bromierung von ψ-Cumidin in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat. Farblose Nadeln aus A. F. 68—69°. — *Acetylverb.* Vierseitige Prismen. F. 206°. — *6-Brom-5-diazo-*

ψ-cumol liefert in saurer Lsg. am Licht *6-Bromcumenol*. Nadeln vom F. 32—33°. — *5-Diazo-ψ-cumol* liefert in gleicher Weise *ψ-Cumenol*. F. 71°. — *3,5-Dibrom-o-diazotoluol* liefert *3,5-Dibrom-o-kresol*. Lange Nadeln. F. 55°. — *3,5-Dibrom-p-diazotoluol* liefert *3,5-Dibrom-p-kresol*. Nadeln. F. 43—44°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 308. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London **91**. 35—56. Jan. Bangor. Univ. College of North Wales.) POSNER.

Hartwig Franzen, *Über Benzyliden-o-aminophenylhydrazin*. Die Benzylidenverbb. der bisher wenig untersuchten Aminophenylhydrazine erhält man leicht durch Einw. von Na-Hydrosulfit auf die Benzylidenverbb. der Nitrophenylhydrazine. Bei dieser Rk. wird die Nitrogruppe letzterer Verbb. zur Aminogruppe reduziert, während die Gruppe N : C< unverändert bleibt:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + 3H_2 = H_2O + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5.$$

Das auf diese Weise erhaltene *Benzyliden-o-aminophenylhydrazin* spaltet beim Erwärmen mit verd. SS. oder mit Eg. Ammoniak unter B. von *μ-Phenylbenzimidazol* ab. — Das *Benzyliden-o-aminophenylhydrazin* (Formel s. Gleichung) wird durch Eintragen von 25°/₀ig. Na-Hydrosulfitlsg. in eine sd. Lsg. von Benzyliden-o-nitrophenylhydrazin in 95°/₀ A. und alkoh. NH_3 erhalten; gelbe Nadeln aus A., schm. bei 142° unter Gasentw.; 1 g l. sich in ca. 9 ccm sd. 95°/₀ig. A.; l. in Bzl. u. Ä.; reduziert gelbes HgO und $PtCl_4$. — $C_{13}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Schwach violette Nadeln; werden im Vakuumexsiccator fast farblos; schm. zwischen 100 und 110° unter Braunfärbung; zl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen mit gelbbrauner Farbe; zers. sich beim Kochen mit W. — Leitet man in die salzsaure Suspension der Benzylidenverb. Wasserdampf ein, so erhält man das *salzsaure μ-Phenylbenzimidazol*, $C_{13}H_{10}N \cdot HCl$; fast farblose Nadeln aus A., schm. oberhalb 303°. Das Hydrochlorid gibt mit NH_3 die freie Base $C_6H_4{<}{}^{N=}_{NH}{>}C \cdot C_6H_5$, die auch durch Kochen des Benzylidenaminophenylhydrazins mit Eg. gewonnen wird. — Die Benzylidenverbb. des m- und p-Nitrophenylhydrazins liefern nach obigem Verf. die entsprechenden m- und p-Aminophenylhydrazine. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 909—12. 9/3. [22/2.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Rudolf Scheuble, *Über die Mischbarkeit von Lösungen der Phenole in wässerigen Alkalien mit wasserunlöslichen organischen Substanzen*. Kocht man *Salicylsäurethymolester* mit Kalilauge, so beobachtet man zuerst eine beträchtliche Volumenvergrößerung der oberen (Ester-) Schicht auf Kosten der unteren (wss.), bis nach einigen Minuten die Schichten plötzlich ineinander übergehen. Die Lsg. von viel *Thymol* in konz. Kalilauge hat die Eigenschaft, sich mit in W. unl. organischen Körpern, wie der K-Verb. des Salicylsäurethymolesters, zu mischen. Zusatz von Kalilauge über ein bestimmtes Mengenverhältnis veranlaßt Schichtenbildung. Die Eigenschaft, sich mit einer beschränkten Menge in W. unl. Stoffe zu mischen, kommt allen *Phenolen* zu.

Zur quantitativen Unters. schichtete Vf. auf Kalilauge, mit der Bürette gemessen, *Caprylalkohol*, bezw. *Toluol*, *Heptan*, und fügte so viel der betreffenden Phenole zu, bis Lsg. eintrat. Das Lösungsvermögen nimmt mit steigender Konzentration des Phenols u. des Alkalis zu. Die zur B. homogener Gemische nötigen Phenolmengen wachsen in der Reihe Caprylalkohol, Toluol, Heptan, also entsprechend der Abnahme der Löslichkeit derselben in W. Die erhaltenen klaren Gemische werden im allgemeinen durch weiteren Zusatz des in W. unl. Stoffes oder durch Zusatz von Lauge entmischt. Bei der Lsg. von großen Mengen in W. unl. oder von in W. besonders unl. Stoffen wirkt von den untersuchten Phenolen

Carvacrol am günstigsten, bei mäßigen Anforderungen an das Lösungsvermögen *Xylenol* [1,3,4], $C_6H_3(CH_3)_2OH$ und *m-Kresol*. Das gewöhnliche *Phenol* erwies sich stets am wenigsten brauchbar.

Fügt man bei Anwendung einer bestimmten Menge Kalilauge noch W. zu, so erhöhen sich bis zu einer gewissen kritischen Verdünnung die zur Lsg. nötigen Phenolmengen fast gar nicht, nehmen aber bei weiterem Zusatz von W. rapid zu, bis man schließlich mit keiner noch so großen Phenolmenge mehr homogene Mischung erzielt.

Bei dem Vers., 2 ccm Caprylalkohol mit 5 ccm Kalilauge (250 g KOH im l) mittels gewöhnlichen Phenols zu reinigen, beobachtete Vf. nach Zusatz von 2 g Phenol Eintritt optischer Homogenität, obwohl noch Emulsion vorlag, nach einem geringen weiteren Zusatz wieder Trübung, bis bei 2,6 g wirkliche homogene Lsg. stattfand. Die opt. Homogenität ist bedingt durch Gleichwerden der Brechungsindices beider Schichten und gilt streng nur für Licht bestimmter Wellenlänge (daher meist Opalescenz zu sehen. (LIEBIGs Ann. **351**. 473—80. 22/2. 1907. [20/7. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) GROSCHUFF.

V. Grignard, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Äthylenmonochlorhydrin und das Glycerin-α-monochlorhydrin. Neue Methode zur Synthese der ein- und mehratomigen Alkohole.* Die Einw. des Äthylenmonochlorhydrins auf die Organomagnesiumverbb. verläuft in zwei Phasen. In der ersten Phase reagiert die Organomagnesiumverb. in der Kälte auf die OH-Gruppe des Monochlorhydrins wie folgt:

$$RMgX + ClCH_2\cdot CH_2OH = RH + ClCH_2\cdot CH_2OMgX.$$

Auf Zusatz eines zweiten Mol. R'MgX', welches von dem ersteren verschieden sein kann, tritt, wenn man die Temperatur durch Abdestillieren des Ä. allmählich steigert, eine lebhafte Rk. in folgendem Sinne ein:

$$R'MgX' + ClCH_2\cdot CH_2OMgX = MgX'Cl + R'\cdot CH_2\cdot CH_2OMgX.$$

Die zweite Phase kann man durch längeres Kochen der äther. Fl. oder durch Zusatz eines indifferenten, höher sd. Lösungsmittels, wie Bzl. oder Toluol, vor dem Abdestillieren des Ä. mildern. Durch Zers. der Reaktionsmasse mit Eis erhält man den *primären Aryläthylalkohol*, $R'\cdot CH_2\cdot CH_2OH$. Die Ausbeute beträgt meistens über 80%.

Phenyläthylalkohol, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2OH$, aus C_6H_5MgBr und Äthylenmonochlorhydrin neben geringen Mengen von Diphenyl, die nach dem Verf. von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3912; C. **1903**. I. 14) entfernt werden; Kp_{14}. 104 bis 105°, Kp_{750}. 219—221° (korr.), D^0. 1,0344, D^4_{18}. 1,0234, n_D = 1,53574; *Phenylurethan*, F. 80°. — *o-Kresyläthanol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2OH$, aus o-Bromtoluol, Mg und Äthylenmonochlorhydrin, Fl. von ziemlich kräftigem, aromatischem Geruch, Kp_{14}. 119—120°, Kp_{740}. 237—239° (korr.), D^0. 1,020, $D^4_{14,8}$. 1,0095, n_D = 1,53472; *Phenylurethan*, F. 67°; *saures Phthalat*, Nadeln aus 80%ig. A., F. 107—108°. — *p-Kresyläthanol*, Fl. von ziemlich schwachem Geruch, Kp_{18}. 115—116°, D^0. 1,0119, D^4_{18}. 1,0028, n_D = 1,52985; *Phenylurethan*, Krystalle aus Holzgeist, F. 112°. — *p-Methoxyphenyläthanol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2OH$, aus p-Bromanisol, Mg u. Äthylenmonochlorhydrin, glänzende Blättchen von deutlichem Anisgeruch, F. 24°, Kp_{18}. 143—144°, fast unl. in PAe.; *Phenylurethan*, Krystalle aus Holzgeist, F. 123—124°. *α-Naphthyläthanol*, Tafeln aus Ä. + Lg., F. 62°, Kp_{17}. 186° (korr.), fast unl. in Lg.; *Acetat*, Kp_{12}. 183°, krystallisiert bei —15° noch nicht; *Phenylurethan*, F. 115°.

Die Einw. des Glycerin-α-monochlorhydrins auf die Organomagnesiumverbb. vollzieht sich in analoger, aber weniger lebhafter Weise. Aus 2 Mol. C_6H_5MgBr

und 0,5 Mol. Glycerinmonochlorhydrin erhält man ein Gemisch der beiden *Glykole* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ und $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$, Kp_{12}. 162—165°, erstarrt bei —50 bis —60° glasartig, D^0. 1,1225, D^4_{25}. 1,1157, n_D = 1,55022; *Diacetat*, Kp_{12}. 160—162° (korr.). Durch Kochen mit 16°/₀ig. H_2SO_4 wird das primär-tertiäre Glykol zu dem *Oxyd*:

Kp_{11}. 204—206° (korr.), polymerisiert. Bei der Oxydation des Glykolgemisches durch HNO_3, D. 1,36, entsteht nur Benzoesäure, bei der Oxydation durch CrO_3 in Eg.-Lsg. neben wenig Aldehyd Acetophenon, Benzoesäure und Phenylessigsäure. — Isoamylmagnesiumbromid reagiert mit Glycerinmonochlorhydrin unter B. von *Dimethyl-2,5-hexandiol-5,6*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$, dickliche Fl. von unangenehmem Geruch (aus dem Dibenzoat regeneriert), Kp_{11}. 129—132°, Kp_{745}. 244—247°, D^0. 0,9415, $D^4_{12,3}$. 0,9316, n_D = 1,45214; *Dibenzoat*, $C_{22}H_{26}O_4$, dickliche Fl., Kp_{11}. 252—254° (korr.). Die Oxydation des Glykols mittels CrO_3 lieferte Methylisoamylketon, Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure. Möglicherweise enthielt dieses Glykol auch etwas Isohexylglykol.

Bei der Einw. des Glycerin-α-monochlorhydrins auf die Organomagnesiumverbb. findet also eine Umlagerung statt, die sich in der zweiten Phase in folgendem Sinne:

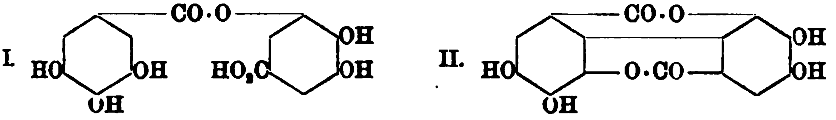
$$ClCH_2 \cdot CHOMgBr \cdot CH_2OMgBr =$$
$$MgBrCl + CH_2 : COH \cdot CH_2OMgBr \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OMgBr$$

vollzieht. Diese Hypothese wurde durch die B. von *Acetol* bei der Einw. von Glycerinmonochlorhydrin auf 2 Mol. C_2H_5MgBr bestätigt. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 23—40. Januar.) DÜSTERBEHN.

E. Comanducci und **L. Pescitelli**, *Über die Mononitro- und Aminopropiophenone.* Beim Nitrieren von Propiophenon entsteht eine Verb., F. 85°, $C_6H_4(NO_2) \cdot COCH_2CH_3$, wahrscheinlich das *o-Nitroprod.*, wenn man das Propiophenon auf 136°/₀ig. rauchende HNO_3 bei 40° gießt. Die isomere Verb., F. 98°, $C_9H_9O_3N$, wahrscheinlich das *m-Derivat*, wird beim Zutropfenlassen von Propiophenon auf 104°/₀ig. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 4° erhalten, während unter den zuletzt genannten Bedingungen, aber bei 40—60°, als Hauptprod. das dritte Isomere $C_9H_9O_3N$, F. 114°, wohl die *p-Verb.*, isoliert wurde. Natürlich bedarf die Konstitution dieser Verbb., auf die aus gewissen Regelmäßigkeiten bei der Substitution und im Verhalten der FF. geschlossen wird, noch der Begründung durch die direkte Synthese aus den entsprechenden 3 Mononitrobenzaldehyden durch Äthylmagnesiumjodid nach GRIGNARD. Bei der Reduktion der 3 Nitropropiophenone in 20°/₀ig. HCl mit Sn-Stückchen bei 60° wurden weißliche Chlorhydrate der entsprechenden *Aminopropiophenone*, $C_6H_4(NH_2HCl)COCH_2CH_3$, all. in W., erhalten. Das Chlorhydrat des Aminoprod. des Nitroderivats, F. 98°, zers. sich bei 170°, die beiden Isomeren gegen 200°. Die freien Aminopropiophenone der entsprechenden Nitroprodd., F. 85 und 114°, sind weißlich, l. in W., A., Ä., unl. in Chlf., das des Nitroprod., F. 98°, dagegen sirupös, l. in W. und A. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 787—92. 16/2.) ROTH-Cöthen.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3641; C. **1905**. II. 1786.) Der Vf. hält die Aufstellung einer neuen Tanninformel, wie dies kürzlich von DEKKER (S. 36) geschehen ist, für nicht er-

forderlich. Die bisher gebrauchte Digallussäureformel (I.) erklärt mit Ausnahme der Konstanz des Drehungsvermögens und der B. eines Hexaacetylderivates das Verhalten des *Tannins* aufs beste. Auch die Oxydation eines von dem Vf. dargestellten Pentaacetyltannins zu Ellagsäure (II.) spricht für diese Formel. — Beim

I.  II.

Kochen von Tannin mit Acetanhydrid entsteht ein Gemisch zweier Reaktionsprodd. Löst man dieses in A., so wird durch Ä. ein *Pentaacetyltannin*, $C_{14}H_5O_9(C_2H_3O)_5$, vom F. 203—206° gefällt, das beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 Gallussäure u. bei der Oxydation mit K-Persulfat in essigsaurer Lsg. die *Ellagsäure* (II.) gibt. — Engt man die alkoh. Mutterlauge des Pentaacetylderivates ein, so scheidet sich ein weiteres *Acetylderivat des Tannins* als weißes, bei 166° schm. Pulver aus. — Beim Kochen von *Mandelsäure* mit Acetanhydrid wird eine *Acetylverb.* erhalten, die aus Bzl. in Nadeln krystallisiert und bei 103° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 916 bis 918. 9/3. [22/2.] Liverpool. Univ.) SCHMIDT.

A. Wahl, *Über den Benzoylglyoxylsäureäthylester.* (Vgl. BOUVEAULT u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1221; C. **1904**. II. 27.) Zur Darst. des Benzoylglyoxylsäureäthylesters leitet man trockenes Salpetrigsäureanhydrid in ein Gemisch aus 35 g Benzoylessigester, 30 g Essigsäureanhydrid und 150 g Ä. unter Rückfluß ein, bis die Fl. dunkelgrün geworden ist, entfernt den Ä. und das überschüssige Essigsäureanhydrid, letzteres im Vakuum, fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck, entfernt die Benzoesäure aus dem Destillat durch $NaHCO_3$-Lsg. und rektifiziert. Orangegelbe, bewegliche, in frischem Zustande geruchlose Flüssigkeit, Kp_{13}. 150—153°, D^0. 1,188, unl. in W., mischbar mit den organischen Lösungsmitteln, verbindet sich mit W., vor allem aber mit A. unter Entfärbung und starker Wärmeentw. zu nicht krystallisierenden Hydraten, bezw. Alkoholaten. Auf Zusatz einiger Tropfen Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Benzoylglyoxylsäure- u. Benzoylessigsäureäthylester entsteht ein *Kondensationsprod.* $C_{22}H_{22}O_7$, weiße Nadeln, F. 109—110°, während SACHS und WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3235; C. **1904**. II. 1030) für ein derartiges Prod. den F. 91,5° angeben.

Hydroxylaminchlorhydrat bildet in verd. alkoh. Lsg. nur ein Monoxim, den *Isonitrosobenzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot COOC_2H_5$, während sich nach dem Verf. von CRISMER eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers bildet, welcher die Rkk. des Oximinophenylisoxazolons zeigt. — Mit o-Phenylendiamin reagiert der Benzoylglyoxylsäureester unter B. von *2-Phenylchinoxalin-3-carbonsäureäthylester*, $C_6H_4<\begin{matrix}N:C \cdot COOC_2H_5\\ N:\dot{C} \cdot C_6H_5\end{matrix}$, weiße Nadeln, F. 65—66°. — Aus Semicarbazid u. Benzoylglyoxylsäureester entsteht ein Gemisch mehrerer Körper, von denen einer die Zus. eines *Disemicarbazons*, $C_{13}H_{18}O_4N_6 \cdot H_2O$, gelbliche Nadeln, F. 185—190° unter Zers., besitzt. — Anilin bildet in verd. essigsaurer Lsg. ein *Dianilid*, $C_{22}H_{22}O_3N_2$, gelbe Nadeln, F. 127°. — Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Benzoylglyoxylsäureester ebenfalls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 212—14. [28/1.*].) DÜSTERB.

M. Busch und Eduard Meussdörffer, *Über die Einwirkung von Mono- und Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine. Beiträge zur Kenntnis der Hinderung chemischer Reaktionen.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3877; C. **1904**. I. 26.)

Zweck der Unters. ist, festzustellen, ob bei der Einw. von *Monochloressigsäure* auf *Arylhydrazine* stets die asymmetrischen Verbb. entstehen, oder ob gegebenenfalls ein Eingriff der Chloressigsäure in die NH_2-Gruppe des Hydrazins erfolgen kann. Hierbei ergibt sich nun, daß häufig schon ein Orthosubstituent die B. einer Hydrazinoessigsäure fast ganz verhindert, was bei *o-Tolyl-*, *o-Anisyl-*, *o-Chlor-* u. *α-Naphthylhydrazin* beobachtet werden kann. Diese Erscheinungen dürfen nun aber nicht einfach auf sterische Verhältnisse zurückgeführt werden, da einerseits *β-Naphthylhydrazin* ebenfalls keine Hydrazinoessigsäure bildet, während auf der anderen Seite *a. m-Xylylhydrazin* mit Chloressigsäure reagiert, wobei dann beide Hydrazinoessigsäuren entstehen, so daß hier also eine partielle Verschiebung der Rk. zum β-Stickstoff zu beobachten ist. — Mit *Dichloressigsäure* geben primäre Hydrazine *Hydrazone der Glyoxylsäure*. Obwohl hier die Rk. immer am β-Stickstoff erfolgt, so ist trotz der entfernteren Stellung bei *o-Brom-* u. *o-Jodphenylhydrazin* eine Hemmung der Rk. zu erkennen, die allerdings nicht zur Verhinderung führt, sich aber in der Geschwindigkeit der Rk. und der Ausbeute äußert. Ferner ist ein Einfluß der o-Substituenten bei der Einw. von HNO_2 auf die Hydrazone wahrzunehmen. BUSCH und WOLBRING (J. f. pr. Chem. [2] **71**. 366; C. **1905**. I. 1537) haben gezeigt, daß das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure mittels HNO_2 in Phenylazoformaldoxim übergeführt wird:

$$C_6H_5NH\cdot N:CH\cdot COOH + HNO_2 = C_6H_5N:N\cdot CH:NOH + CO_2 + H_2O.$$

Diese Rk. tritt nun beim o- und p-Chlorphenyl-, beim o-Anisyl und beim p-Nitrophenylhydrazon ein, nicht aber bei der o-Brom-, o-Jod- und o-Nitroverb. Für die Halogenverbb. muß wohl die Differenzierung in den Volumenverhältnissen der Atome begründet sein. Um aber überhaupt die Fernwrkg. dieser o-Substituenten zu erklären, könnte man annehmen, daß HNO_2 nur am α-Stickstoff angreift, wobei dann ein Nitrosamin entsteht, das sich in das Oxim umlagert:

$$C_6H_5N\cdot(NO)\cdot N:CH\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5N:N\cdot CH:NOH + CO_2.$$

In einer Nachschrift wird mitgeteilt, daß inzwischen eine experimentelle Stütze hierfür gefunden ist.

Experimentelles. Zur Ergänzung der früheren Unters. wird mitgeteilt, daß auch aus Chloressigsäure — wie aus dem Ester — beide Hydrazinosäuren entstehen, wenn man ihr Alkalisalz mit 2 Mol. Phenylhydrazin in Rk. bringt. Die Trennung der Isomeren erfolgt mittels Oxalsäure. — Aus o-Tolylhydrazin u. Monochloressigsäure konnte bei verschiedenen Verss. nur einmal in geringer Menge ein Körper gewonnen werden, der wahrscheinlich *o-Tolylhydrazinoessigsäure*, $C_9H_{12}O_2N_2$, war; er bildet gelbliche Krystalle, F. 140° (Zers.). — Mit dem Ester tritt keine Rk. ein. — Ein Gemisch von *Xylylhydrazinoessigsäuren*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, erhält man durch 1-stdg. Erwärmen von Chloressigsäure (6,9 g) mit Pottasche (10,1 g) in 25 ccm W. und Xylylhydrazin (10 g) auf dem Wasserbade. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure krystallisiert aus der eiskalten Fl. ein Prod., das durch Digerieren mit Oxalsäure zerlegt werden kann. Die o-Verb. bleibt zurück und bildet Blättchen aus verd. A. vom F. 162—163°; sie reagiert nicht mit m-Nitrobenzaldehyd. Aus dem oxalsauren Filtrat fällt durch eine konz. Lsg. von Natriumacetat ein Nd., der nochmals mit Oxalsäure gel. wird. Aus dieser Lsg. erhält man die a. Xylylhydrazinoessigsäure, $C_8H_9\cdot N(NH_2)\cdot CH_2CO_2H$, vom F. 178°, welche FEHLINGsche Lsg. unter Gasentw. reduziert und mit m-Nitrobenzaldehyd *m-Nitrobenzalxylylhydrazinoessigsäure* liefert: $C_{17}H_{17}O_4N_3$, citronengelbe Nadeln aus verd. A. vom F. 151°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *a. p-Tolylhydrazinoessigsäure*, $C_7H_7N(NH_2)CH_2CO_2H$, entsteht aus Chloressigsäure (9 g), Pottasche (13 g) in 20 ccm W. u. 10 g Tolylhydrazin. $C_9H_{12}O_2N_2$ bildet weiße Nadeln aus verd. A. vom F. 158°, wl. in Ä. u. Bzl., ll. in A. u. Eg.,

sll. in sd. W. — *Benzal-p-tolylhydrazinoessigsäure*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 166°, ll. in A., Eg. und Chlf., weniger in Bzl. — *m-Nitrobenzal-p-tolylhydrazinoessigsäure*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, gelbe Nadeln, F. 191°, ll. in warmem A., weniger in Ä., wl. in Bzl. — *p-Tolylhydrazinoessigsäureäthylester* entsteht beim Einleiten von gasförmigem HCl in die absolut alkoholische Lösung der S. als *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, weiße Nadeln aus A.-Ä., F. 123—125°. Der freie Ester ist ölig. *m-Nitrobenzal-p-tolylhydrazinoessigester*, $C_{18}H_{19}O_4N_3$, aus dem Chlorhydrat des Esters und m-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von Natriumacetat, bildet gelbe Nadeln, F. 123—124, ll in A., weniger in sd. Bzl., zwl. in Ä. — *a. m-Tolylhydrazinoessigsäure*, $C_9H_{12}O_2N_2$, weiße Blättchen aus A., F. 160° unter Aufschäumen, ll. in A. u. Eg., wl. in Ä. u Bzl. — *m-Nitrobenzylidenhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, ockergelbe Prismen aus A., F 189° (Zers.); *Benzylidenhydrazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, grünlichgelbe Nadeln, F. 158° (Zers.), ll. in den gewöhnlichen Mitteln. — *a. p-Anisylhydrazinoessigsäure*, $C_9H_{12}O_3N_2$, weiße Blättchen, F. 137° (Aufschäumen), zwl. in A., ll. in Eg., fast unl. in Ä. und Bzl., reduziert FEHLINGsche Lsg. und bildet *m-Nitrobenzalanisylhydrazinoessigsäure*, $C_{16}H_{15}O_5N_3$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 159°, sll. in den gewöhnlichen Solvenzien. — *a. p-Bromphenylhydrazinoessigsäure*, $C_8H_9O_2N_2Br$, weiße Nadeln aus A., die sich an der Luft langsam rot färben, F. 138° (Zers.). — *m-Nitrobenzylidenhydrazon*, gelbe Nadeln aus A., F. 189° (Zers). Bringt man Kaliumchloracetat mit 2 Mol. p-Bromphenylhydrazin zusammen, so entsteht wie beim Phenylhydrazin ein Gemisch von *s.* und *a. Bromphenylhydrazinoessigsäure*, das mit Oxalsäure zerlegt wird. Der unl. Teil wird von FEHLINGscher Lsg ohne Gas-Entw. oxydiert u. kann kein Hydrazon bilden, ist also die s. Verb. $BrC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2CO_2H$, F. 150°. Aus der oxalsauren Lsg. fällt Natriumacetat die eben beschriebene a. Säure.

Die Einw. der *Dichloressigsäure* erfolgt beim Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten in alkal. wss. oder verd. alkoh. Lsg.; durch verd. HCl werden die entstandenen Hydrazone aus der Lsg. gefällt. — *Glyoxylsäurephenylhydrazon* (ELBERS, LIEBIGs Ann. **227** 353; C. **85**. 270) entsteht aus 1 Mol. K-Salz der Dichloressigsäure und 1 Mol. Phenylhydrazin; während der Rk. wird noch 1 Mol. K_2CO_3 allmählich hinzugefügt. Das Rohprod. ist fast rein; gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 137°, Zers. bei 145°; es ist sehr beständig. Wird die Lsg. des Hydrazons in wss. Alkalicarbonat mit überschüssigem $NaNO_2$ versetzt u. langsam mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich das *Phenylazoformaldoxim* als orangegelber Krystallbrei ab; goldgelbe Nadeln aus Gasolin, F. 94° (BUSCH, WOLBRING). — *Glyoxylsäure-o-anisylhydrazon*, $C_9H_{10}O_3N_2$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 115°, ll. in A., weniger in Ä. u. sd. Bzl., wl. in Gasolin. (Die F.F. dieser Glyoxalsäurehydrazone hängen von der Art des Erhitzens ab, da in der Nähe vom F. Zers. eintritt.) — *o-Anisylazoformaldoxim*, rotgelbe Nadeln aus A., F. 153—154° (Zers.) (BUSCH, WOLBRING). — *o-Chlorphenylhydrazin* wurde nach V. MEYER aus o-Chloranilin dargestellt und als *m-Nitrobenzyliden-o-chlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, hellgelbe Nadeln, F. 150°, sll. in Ä. und Bzl., wl. in A., näher charakterisiert. — *Glyoxylsäure-o-chlorphenylhydrazon*, $C_8H_7O_2N_2Cl$, citronengelbe Nadeln aus verd. A., F. 145° (Zers.), ll. in A. und Chlf., weniger in Ä. und sd. Bzl. HNO_2 verwandelt es in *o-Chlorphenylazoformaldoxim*, F. 150°. — *Glyoxylsäure-p-chlorphenylhydrazon*, $C_8H_7O_2N_2Cl$, rote Krystalle, F. 142° (Zers.), ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., kaum in Gasolin. — *o-Bromphenylhydrazin* wurde nach dem V. MEYERschen Verf. aus o-Bromanilin als dickflüssiges, leicht zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl, F. 48°, gewonnen. — *Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazon* entsteht wesentlich schwerer als die bisher beschriebenen Verbb.; da größere Mengen der Dichloressigsäure bei längerem Kochen für die Rk. verloren gehen, wird gegen Ende derselben noch S. hinzugegeben. Das Rk.-Prod. erweist sich als Gemisch zweier Substanzen, die durch Auskochen mit Bzl. von-

einander getrennt werden können. Beide Körper haben die Zus. $C_8H_7O_2N_2Br$ und sind wohl sterisch isomer:

$$\begin{array}{ll} BrC_6H_4\cdot NH\cdot N & \qquad BrC_6H_4\cdot NH\cdot N \\ \quad HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot H & \qquad\quad H\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2H. \end{array}$$

Wie die beiden Formeln zu verteilen sind, steht noch nicht fest. Der in Bzl. swl. Teil bildet hellgelbe Nadeln aus A., F. 160°, ll. in A. u. Eg., swl. in Bzl., Ä., Chlf., kaum in Gasolin (BUSCH, WOLBRING); der l. Teil zeigt orangegelbe Nadeln aus Bzl., F. 147° (Aufschäumen); nach dem Umkrystallisieren steigt F. auf 154°; ll. in A., sll. in Ä. u. Bzl., sll. in Chlf. u. Eg., etwas l. in sd. W., kaum in PAe. HNO_2 reagiert mit keinem der beiden Hydrazone (höchstens in Spuren). — *o-Jodphenylhydrazin* wurde aus o-Jodanilin als erstarrendes Öl erhalten; *m-Nitrobenzyliden-o-jodphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3J$, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 170°, sll. in Chlf., ll. in Bzl. und Eg., swl. in A. — *Glyoxylsäure-o-jodphenylhydrazon* entsteht nur schwierig, gelbe Blättchen aus verd. A.; F. 156°; reagiert nicht mit HNO_2. — *Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazon* wird nach BUSCH und WOLBRING aus o-Nitrophenyldiazoniumacetat und Malonsäure dargestellt; es reagiert nicht mit HNO_2. — *Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazon* wird durch HNO_2 vollständig verändert; es entsteht ein Körper, welcher aus Ä.-Gasolin rote Nadeln bildet, F. 118° (Zers.), welcher nur *p-Nitrophenylazoformaldoxim* sein kann. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 121—41. 16/2. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) FRANZ.

Arthur William Crossley und **Nora Renouf**, ***Einwirkung von Reduktionsmitteln auf 5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol.*** Verss. haben gezeigt, daß *Chlorketodimethyltetrahydrobenzol* gegen Reduktionsmittel in verschiedener Weise reagiert. So liefert Natrium in feuchter, äth. Lsg. (J. Chem. Soc. London **87**. 1494; C. **1905**. II. 1672) als Hauptprod. *3-Hydroxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol* (I.), während Natrium in absol. A. nur wenig von dieser Verb. und als Hauptprod. *3-Hydroxy-5-äthoxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol* (II.) liefert. Mit Zinkfeile entsteht in wss.

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2C{<}{\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{array}}{>}CH_2 \qquad\qquad \text{II.}\quad (CH_3)_2C{<}{\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(OH) \text{——}\\ CH_2\cdot CH(OC_2H_5)\end{array}}{>}CH_2$$

alkoh. Lsg. in der Kälte und in der Hitze *3-Keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol* (III.), während Zinkstaub in Eg. oder verd. essigsaurer Lsg. *3-Keto-1,1-dimethylhexahydrobenzol* (IV.) ergibt. Bei jeder Reduktion entstehen neben den einfachen

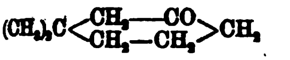
$$\begin{array}{cc} \text{III.} & \text{V.} \\ (CH_3)_2C{<}{\begin{array}{l}CH_2\text{—}CO\\ CH_2\text{—}CH\end{array}}{>}CH. & CH_2{<}{\begin{array}{l}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ CO \text{———} CH\end{array}}{>}C\cdot C{<}{\begin{array}{l}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH \text{———} CO\end{array}}{>}CH_2 \end{array}$$

Ringverbb. noch dicyclische Verbb.

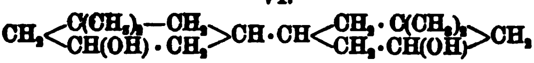
Experimenteller Teil. *5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol* wurde durch 3-stdg. Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin mit Phosphortrichlorid dargestellt. Kp_{20}. 99°. Bei der Reduktion dieser Verb. mit Natrium in feuchter, äth. Lsg. entsteht als Hauptprod. das schon früher (l. c.) beschriebene *3-Hydroxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol* (I.). Als Nebenprod. entstand *3,3'-Diketo-5,5,5',5'-tetramethyl-$\Delta^{1,1'}$-dicyclohexan*, $C_{16}H_{22}O_2$ (V.) Tiefgelbe Nadeln aus Methylalkohol oder PAe. F. 178°, ll. in Chlf. und Bzl. Liefert mit Brom unter HBr-Entw. ein Prod. vom F. 165° *Disemicarbazon*, $C_{18}H_{28}O_2N_6$. Rotes, krystallinisches Pulver aus A. F. 273°, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Als weitere Nebenprodd. bei der genannten Reduktion entstanden in kleiner Menge noch die weiter unten beschriebenen Verbb. *1,1'-Dihydroxy-5,5,5',5'-tetramethyldicyclohexan* u. *3,3'-Dihydroxy-5,5,5',5'-tetramethyldicyclohexan*. Letztere Verb. $C_{16}H_{30}O_2$ (VI.) entsteht in größerer

Menge, wenn man zu der äth. Lsg. etwas absol. A. zusetzt, u. wird über die Benzoylverb. gereinigt. Aggregate von Blättern aus Essigester. Nadeln aus Chlf. oder

IV.



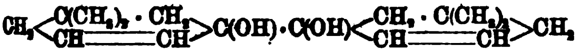
VI.



Bzl. F. 183°. Sublimiert unzers., ll. in k. A., swl. in Essigester. — *Dibenzoylverb.*, $C_{30}H_{38}O_4$. Beim Erhitzen der Substanz mit Benzoylchlorid. Nadeln aus absol. A. F. 133—134°, ll. in k. Bzl. u. Chlf. — *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{34}O_4$. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid. Krystalle aus verd. A. F. 68°, sll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Bei der Reduktion von 20 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol in 400 ccm absol. A. mit 32 g Natrium entsteht neben *3-Hydroxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol* (s. oben) hauptsächlich *3-Hydroxy-5-äthoxy-1,1-dimethylhexahydrobenzol*, $C_{10}H_{20}O_2$ (II.). Farbloses Öl. Kp_{25}. 135°. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{22}O_3$. Durch Einw. von Acetylchlorid. Campherartig, süß riechendes Öl. Kp_{22}. 129°. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{24}O_3$. Öl. Kp_{30}. 226°. Riecht nach Äthylbenzoat. Reduziert man 29 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol in 108 ccm 90%ig. A. durch Kochen mit 40 g Zinkstaub, so entsteht ein Gemisch von *3-Keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol* mit *3-Keto-1,1-dimethylhexahydrobenzol*, die weiter unten beschrieben werden. Als Nebenprod. wurde erhalten *1:1'-Dihydroxy-5,5,5',5'-tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-dicyclohexen*, $C_{16}H_{26}O_2$ (VII.). Rhomboedrische Platten aus Essigester. F. 148°.

VII.



Sublimiert unverändert. Acetyl- oder Benzoylderivate konnten nicht erhalten werden. Mit Brom in Chlf. entsteht unter HBr-Entw. die *Verb.* $C_{16}H_{21}OBr_3$. Nadeln aus Bzl. oder Chlf., F. 250° unter Zers. Löst man 2 g des Dihydroxytetramethyldicyclohexens in 20 ccm A. + 40 ccm Ä., gießt auf 30 ccm W. und trägt 12 g Natrium ein, so entsteht *1,1'-Dihydroxy-5,5,5',5'-tetramethyldicyclohexan*, $C_{16}H_{30}O_2$ (VIII.). Schiefe Platten aus Essigester. F. 212°, wl. in Chlf. und Bzl. Sublimiert unverändert. — *Diacetylverb.* $C_{20}H_{34}O_4$. Durch Einw. von Acetylchlorid. Nadeln oder rechteckige Prismen aus Essigester. F. 130°, ll. in Bzl. u. Chlf. — *Dibenzoylverb.* $C_{30}H_{38}O_4$. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid. Vierseitige Platten aus Essigester. F. 199°, ll. in k. Bzl. u. Chlf., swl. in A.

Bei der Reduktion von 20 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol in 108 ccm 90%ig. A. mit 30 g Zinkfeilspänen durch 5-stdg. Erhitzen oder in der Kälte mit Kupfer-Zink entsteht *3-Keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol*, $C_8H_{12}O$ (III.). Farblose Fl. Kp_{33}. 88,5°. Gibt mit konz. H_2SO_4 blutrote Färbung, die bald violett wird und verschwindet. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$. Schuppen aus Methylalkohol. F. 195°. — *Oxim*, $C_8H_{13}ON$, Öl, das sich auch im Vakuum nicht destillieren läßt, das jedoch eine krystallinische Benzoylverb. (F. 171—172°) liefert. Das Keton gibt bei der Oxydation *as-Dimethylbernsteinsäure* und *α-Hydroxy-β,β-dimethylglutarsäure*.

Reduziert man 20 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol in 80 g Eg. oder verd. Essigsäure mit 33 g Zinkstaub, so entsteht *3-Keto-1,1-dimethylhexahydrobenzol*, $C_8H_{14}O$ (IV.). Farblose Fl., Kp_{25}. 75,5°. Gibt mit H_2SO_4 keine Farbrk. Absorbiert in Chlf. nach kurzer Zeit Brom unter HBr-Entw. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$. Nadeln aus absol. A., F. 195° unter Zers. — *Oxim*, $C_8H_{15}ON$. Farbloser Sirup, Kp_{27}. 132°, der nicht erstarrt, aber eine krystallinische *Benzoylverb.*, $C_{15}H_{19}O_2N$, liefert. Schuppen aus verd. A., F. 69°. Das Keton liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *β,β-Dimethyladipinsäure*. Als Nebenprod. bei der letzterwähnten Reduktion entstand *1,1'-Dihydroxy-5,5,5',5'-tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-dicyclohexan* (s. oben). (Proceedings

Chem. Soc. **22**. 302—3. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London **91**. 63—83 Jan. 1907. London. Research Lab. Pharmaceut. Soc.) Posner.

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem.-Ztg. **31**. 223—25. 2/3. 239—41. 6/3.) Hahn.

Frederick Peacock Leach, *Pinennitrolamin*. Vf. hat früher (Proceedings Chem. Soc. **22**. 137; C. **1906**. II. 430) gezeigt, daß Pinennitrosochlorid mit NH_3 unter B. eines wohlcharakterisierten *Aminooxims* reagiert. Diese Verb. wird jetzt näher beschrieben. *Pinennitrolamin*, $C_{10}H_{18}ON_2$ (I.) entsteht, wenn man 20 g Pinennitrosochlorid mit 100 ccm absol. A. fein verteilt und mit 25 ccm konz. Ammoniak bei 45° bis zur vollkommenen Lsg. schüttelt. Weiße Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus A.; F. 123—125° (bei 117° Erweichung). Wasserfreie Nadeln aus PAe.; F. 137°; ll. in Säuren; wird durch NH_3 unverändert gefällt; l. in Alkalien, l. in h. A., Chlf. oder Eg., zwl. in h. Bzl., swl. in Ä. Reduziert Fehlingsche Lsg. Die Chlf.-Lsg.

I. $C_7H_{12}<\begin{matrix}C:NOH\\ \vert\\ C(CH_3)\cdot NH_2\end{matrix}$ II. $C_7H_{12}<\begin{matrix}C:NOH\\ \vert\\ C(CH_3)\cdot NHAc\end{matrix}$ III. $C_7H_{12}<\begin{matrix}C:NOCOC_6H_5\\ \vert\\ C(CH_3)NHCO\cdot C_6H_5\end{matrix}$

liefert mit Brom einen weißen, krystallinischen Nd., der in W. unter Abspaltung von HBr l. ist, und hierbei das Nitrolamin zurückliefert. Bei der Behandlung mit HCl u. Natriumnitrit liefert das Nitrolamin ein nach Carvon riechendes Öl. Chlorhydrat, $C_{11}H_{19}ON_2Cl$. Beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. Nadeln aus A. Zers. sich bei 235—240°. — Chloroplatinat, $(C_{10}H_{18}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Tieforangefarbige Prismen aus W. Zers. sich bei 185°; sll. in W. und A. — Oxalat, $(C_{10}H_{18}ON_2)_2\cdot H_2C_2O_4$. Entsteht in alkoh. Lsg. Prismen aus A.; F. 235°; ll. in W., wl. in h. A. — *Acetylpinennitrolamin*, $C_{12}H_{20}O_2N_2$ (II.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid hexagonale Prismen aus h. A.; F. 224° unter Zers.; l. in Alkali und verd. S., ll. in A., Eg., zwl. in Chlf., Bzl., Ä., swl. in PAe. — *Dibenzoylpinennitrolamin*, $C_{24}H_{26}O_3N_2$ (III.). Nach der Schotten-Baumannschen Methode Prismen aus A.; F. 167°; ll. in Eg., Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in PAe. — *Pinennitrolamindiphenylcarbimid*, $C_{24}H_{28}O_3N_4$ (IV.). Aus 5 g Nitrolamin in 100 ccm h. Bzl. mit 5 g Phenylcarbimid.

IV. $C_7H_{12}<\begin{matrix}C:NO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \vert\\ C(CH_3)\cdot NH\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ V. $C_7H_{12}<\begin{matrix}C:NOH\\ \vert\\ C(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$

Nädelchen aus A.; F. 133° unter Zers.; l. in h. A., Chlf. und Eg., wl. in h. Bzl. — *Benzylidenpinennitrolamin*, $C_{17}H_{22}ON_2$ (V.). Aus 5 g Nitrolamin in 25 ccm absolutem A. mit 3 g Benzaldehyd unter Erwärmung. Prismen aus A.; F. 162°; ll. in h. A., Chlf., Bzl. oder Ä., wl. in k. PAe. — *Salicylidenpinennitrolamin*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$ (analog V.). Aus 3 g Nitrolamin in 15 ccm A. mit 2 g Salicylaldehyd Schwefelgelbe Prismen aus A.; F. 128°; ll. in A., Chlf., Ä., Eg., l. in h. PAe. — *Furfurylidenpinennitrolamin*, $C_{15}H_{20}O_2N_2$ (analog V.). Aus 3 g Nitrolamin in 15 ccm absol. A. mit 2 g Furfuraldehyd bei 3-stünd. Erhitzen. Fast farblose Würfel aus A.; F. 164°; ll. in h. A., Bzl., Ä., Chlf., wl. in h. PAe.

Mit Chlf. u. KOH liefert das Pinennitrolamin ein Isonitril, das mit W. wieder in Nitrolamin und Ameisensäure zerfällt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. HCl liefert das Nitrolamin das von Wallach dargestellte *Pinocamphon*, das als Oxim (F. 86°) identifiziert wurde. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 304. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London **91**. 1—10. Januar. London. Royal Coll. of Science.) Posner.

Frederick Peacock Leach, *Ein Pseudosemicarbazid aus Pinen*. *Pinennitrosochlorid* liefert mit Kaliumcyanat eine *Verb.* $C_{11}H_{17}O_2N_3$, die die Konstitution I.

haben muß. Wahrscheinlich wird das Nitrosochlorid zunächst monomolekular. Das Chlor wird dann durch die —N : C : O-Gruppe ersetzt, während die Oximinogruppe mit freier Cyansäure ein Carbaminsäurederivat liefert. Das so entstandene Zwischenprod. (II.) lagert sich dann um. Bei der Reduktion liefert die neue Verb. einen

I. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}C{=}NO{-}{-}{-}CO\\ C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ II. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}C:NO\cdot CO\cdot NH_2\\ C(CH_3)\cdot N:C:O\end{smallmatrix}$

Pseudoharnstoff von der Konstitution III. Aus diesen läßt sich eine *Nitrosoverb.* (IV.) und durch Reduktion derselben ein *Pseudosemicarbazid* (V.) darstellen, das mit Aldehyden und Ketonen Pseudosemicarbazone liefert.

III. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH{-}{-}{-}NH\\ C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ IV. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH\cdot N(NO)\\ C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ V. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH\cdot N(NH_2)\\ C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$

Verb. $C_{12}H_{17}O_3N_3$ (I.). 20 g Pinennitrosochlorid werden mit 18 g Kaliumcyanat fein verrieben und mit 150 ccm A. bei 45—50° geschüttelt. Nach 4 Tagen wird mit W. versetzt. Farblose Rosetten von Prismen aus A.; F. 238—240°; wl. in den meisten k. Lösungsmitteln, l. in h. W., Eg. und Alkohol. — Kaliumsalz, $C_{12}H_{16}O_3N_3K$. Entsteht in alkoh. Lsg. und wird durch Ä. gefällt; sll. in k. W., ll. in h. A. Rhombische Prismen aus A. — Na-Salz. Weiße Nadeln. Beim Kochen mit Alkali liefert die Verb. *Nitrosopinen*. Löst man die Verb. in konz. H_2SO_4 und erwärmt auf 85°, so entsteht *Pinennitrolamin*. Reduziert man 20 g der Verbindung $C_{12}H_{17}O_3N_3$ mit 75 ccm Eg., 40 ccm W. und 35 g Zinkstaub bei 50°, so entsteht *Pinyl-ψ-carbamid*, $C_{11}H_{18}ON_2$ (III.). Farblose, prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 224°; ll. in h. W., A., Eg., wl. in Chlf. u. Ä. Sublimiert. Gegen Säuren und Alkalien sehr beständig. Als Nebenprod. entsteht bei der genannten Reduktion eine *Verb.* $C_{12}H_{20}O_2N_2$. Prismen aus sd. Eg., unl. in sd. A.; F. über 300°. Behandelt man das ψ-Carbamid (20 g) bei 0° mit 200 ccm W., 20 ccm konz. HCl und 10 g Natriumnitrit, so erhält man *Pinylnitroso-ψ-carbamid*, $C_{11}H_{17}O_2N_3$ (IV.). Gelbe, hexagonale Platten aus A., ll. in A., l. in Chlf. und Eg., zwl. in Bzl. Die Krystalle werden am Licht grün; F. 161°; nach dem Belichten gegen 190° nach vorheriger Erweichung. Bei der Belichtung findet allmähliche Rückbildung des Pinyl-ψ-carbamids statt. Behandelt man 20 g des Nitroso-ψ-carbamids mit 170 ccm W., 25 ccm Eg. und unter Eiskühlung mit 25 g Zinkstaub, so erhält man *Pinyl-ψ-semicarbazid*, $C_{11}H_{19}ON_3$ (V.), das mit NH_3 gefällt wird. Farblose, rhombische Prismen aus A.; F. 209°; ll. in h. A., Chlf. und Eg., wl. in Ä. Nadeln aus W. Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlsg., aber FEHLINGsche Lsg. nur in der Hitze. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{20}ON_3Cl$. Fällt in äth. Lsg. Dünne Platten aus absol. A. Zers. sich bei etwa 250°. Cuprinitratdoppelsalz, $(C_{11}H_{19}ON_3,HNO_3)_2\cdot Cu(NO_3)_2$, entsteht in alkoh. Lsg. Blaue Nadeln aus W.; F. ca. 175°.

Das ψ-Semicarbazid liefert in verd. essigsaurer Lsg. mit Aldehyden u. Ketonen ψ-Semicarbazone vom Typus VI. *Benzylidenpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{23}ON_3$ (VI.). Rhombische Prismen aus A.; F. 180°; ll. in Chlf., Eg., zwl. in Ä., swl. in PAe. — *Salicylidenpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{23}O_2N_3$. Rhombische Prismen aus A.; F. 252°;

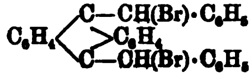
VI. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\\ C(CH_3){-}{-}{-}{-}{-}{-}NH\end{smallmatrix}>CO$ VII. $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH\cdot N(N:C_6H_4:O)\\ C(CH_3){-}{-}{-}{-}{-}{-}NH\end{smallmatrix}>CO$

zwl. in Chlf., A., Eg., wl. in Bz., unl. in PAe. — *m-Nitrobenzylidenpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{22}O_3N_4$. Gelbe Prismen aus A.; F. 216°. — *p-Methoxybenzylidenpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{19}H_{27}O_2N_3$. Rhombische Prismen aus A.; F. 224—225°; ll. in h.

A., Chlf., Eg., wl. in Ä. — *Cinnamylidenpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{20}H_{25}ON_3$. Farblose Prismen aus A.; F. 236°; wl. in k. A., l. in Chlf. und h. Bzl., wl. in Ä. — *Chinonpinyl-ψ-semicarbazon*, $C_{17}H_{21}O_2N_3$ (+ H_2O) (VII.). Dunkelgelbe Nadeln aus A. Zers. sich bei 194°; ll. in Chlf. und A. Bei 100° verlieren die Krystalle unter Orangefärbung 1 Mol. W. Aceton liefert kein ψ-Semicarbazon. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 304—5. 15/12. 1906; J. Chem. Soc. London **91**. 10—24. Januar. London. Royal Coll. of Sciences.) Posner.

M. Betti, *Optische Spaltung mittels Glucose.* Wie mit Weinsäure (Gaz. chim. ital. **36**. II. 392; C. **1906**. II. 1614) läßt sich das *r-β-Naphtholbenzylamin*, $CH(C_6H_5)\cdot(NH_2)(C_{10}H_6OH)$, auch mit Glucose in die 2 optischen Komponenten spalten. Zu einer noch w., klaren Lsg. von 15 g der gut gepulverten r-Base in 450 ccm A. fügt man 13,2 g (1 Mol.) von Dextrosehydrat in 20 ccm W. + 150 ccm A., erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade und konzentriert nach einigem Stehen im Vakuum über H_2SO_4. Dabei scheiden sich zunächst geringe Mengen des Isoxazins, F. 150° (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **31**. I. 391; C. **1901**. II. 348) ab, während aus den Mutterlaugen durch Behandeln mit Bzn., A. etc. Krystalle: a) wl. in A., F. (konstant) 192° unter Zers., und b) l. in A., F. 163—165° unter Zers., erhalten wurden, die sämtlich der Formel $C_{23}H_{25}O_6N$ = $C_{17}H_{15}ON$ + $C_6H_{12}O_6$ — H_2O entsprachen. Beim Erhitzen von je 3 g der Krystalle mit 7,5 ccm n. HCl, verd. mit etwa 12,5 ccm W., auf dem Wasserbade löst sich alles. Man verd. mit etwas W., macht mit k. 20%ig. NaOH alkal., extrahiert wiederholt mit etwas Ä. und verdampft die über geschm. $CaCl_2$ 12 Stdn. getrocknete Lsg. zur Trockne. Die zurückbleibende Base, weiße Nadeln, schm. bei 136—137°. Die aus der in A. wl. Verb. gewonnene *Base*, D^{20}. 0,8847, zeigte $[\alpha]_D$ = +58,92°, die entsprechende aus der in A. ll. Verb., D^{20}. 0,8811, ergab $[\alpha]_D$ = —56,25°. Die wl. Verbindung entspricht dem Symbol $\binom{+}{+}$. Man kann also auf diesem allerdings etwas umständlicheren Wege ebenfalls eine optische Spaltung erreichen, der sich empfehlen wird, wenn man die Anwendung von sauren Substanzen vermeiden will. Die alkoh. Lsgg. der Verbb. der Base mit Glucose geben mit $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung, die bald in Braun übergeht. Danach ist die Ggw. eines noch unveränderten Naphtholhydroxyls noch anzunehmen gemäß der Formel $CH(C_6H_5)(N:(C_6H_{12}O_5))(C_{10}H_6OH)$. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 666—69. 16/2. 1907. [September 1906.] Florenz. Inst. für höhere Studien.) Roth-Cöthen.

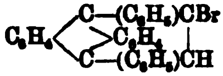
Eduard Lippmann u. **Rodolfo Fritsch**, *Studien in der Anthracenreihe.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 793; C. **1904**. I. 1136.) Die Arbeit umfaßt die Darst. der entsprechenden Ester etc. aus Dibromdibenzylanthracen und dessen Abbau zu KW-stoffen. — Über Dibrombenzylanthracen und seine Derivate. Zur Darst. von *Dibrombenzylanthracen*, $C_{28}H_{20}Br_2$ = I., leitet man durch CO_2 verd. Br-Dampf in eine CS_2-Lsg. von Dibenzylanthracen; gelbe Krystalle (aus CS_2), F. 212°; in CS_2 schwerer, in Bzl. und Chlf. leichter l. als das Monobromid (l. c.); unl. in Lg. u. Ä. Wird durch 50%ig. KOH nur teilweise entbromt; feuchtes Ag_2O ist unwirksam. — Die Ester entstehen durch Erhitzen der Bzl.-Lsg. mit Silberacetat, -nitrat, -benzoat, -carbonat, das *Diacetat des Dioxydibenzylanthracens*, $C_{32}H_{26}O_4$, auch aus

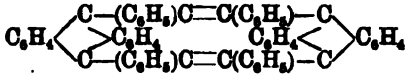
I. 
II.

dem Dibromid in Eg. mit wasserfreiem Kalium- oder Natriumacetat; Krystalle (aus Ä. oder Eg.), F. 252°; wl. in Ä. und A., leichter in Eg. u. Bzl.; die Lsgg. fluorescieren blau. Durch 50-stünd. Erhitzen mit alkoh. KOH entsteht nicht Dioxydi-

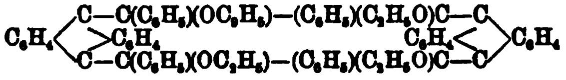
benzylanthracen (wahrscheinlich infolge sterischer Behinderung durch die Phenylgruppen), sondern das *Monoacetat*, $C_{30}H_{24}O_{3}$; rötliche Nädelchen (aus A.), F. 216°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., weniger l. in A.; die Lsgg. fluorescieren bläulichrot. — *Dibenzoat*, $C_{28}H_{20}(CO_{2}\cdot C_{6}H_{5})_{2}$, weiße Krystalle (aus Chlf.-A.), F. 285°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in A. und Lg.; die Lsgg. fluorescieren blau. — *Salpetersäureester*, lichtgelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 177° unter Aufbrausen; wl. in Ä. u. Lg., leichter in Bzl. oder Chlf. Zers. sich auch in Lsg. schon bei 100° leicht; beim Erhitzen auf 140—180° entsteht unter Abspaltung von NO und Benzaldehyd Anthrachinon. — Durch 12-stünd. Kochen von Dibromdibenzylanthracen in Bzl. mit A. entsteht *Diäthoxydibenzylanthracen*, $C_{28}H_{20}(OC_{2}H_{5})_{2}$; weiße Krystalle (aus Ä.), F. 220°; ll. in Bzl. u. Chlf., schwerer in A., Ä., Lg.; die Lsgg. fluorescieren blau. Ist mit $H_{2}SO_{4}$ nicht verseifbar. — Das *Anilinderivat*, $C_{40}H_{31}O_{2}$ = II., entsteht durch 10—12-stünd. Erhitzen von I. in Bzl. mit Anilin; kanariengelbe Krystalle (aus Chlf.), F. 263° unter Rotfärbung; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Abbau des Dibromdibenzylanthracens. Die Verb. spaltet im Gegensatz zum Monobromid mit Chinolin keine HBr ab u. verharzt bei höherer Temperatur. Der Kohlensäureester gibt beim Erhitzen unter CO_{2}- und $H_{2}O$-Abspaltung und gleichzeitiger B. sauerstoffhaltiger Prodd. einen KW-stoff der allgemeinen Form $C_{n}H_{2n-36}$. — Bei längerem Erhitzen auf 212° spaltet das Dibromid I. HBr ab unter B. des *Monobromids*, $C_{28}H_{19}Br$ = III.; Krystalle (aus Eg.), F. 99°; ll. in Ä., Chlf.,

III. 

IV. 

Bzl., Aceton, weniger l. in A. Die Konstitution folgt aus der B. von *monomolekularem Dibenzalanthracen* bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. — Phenylhydrazin wirkt auf das Dibromid I. beim Erhitzen in Bzl.-Lsg. auf dem Wasserbad unter B. von *dimolekularem Dibenzoanthracen*, $C_{56}H_{36}$ = IV., ein; hellgelbe Krystalle (aus Aceton), F. 197°; ll. in CS_{2}, Chlf., Bzl., weniger l. in Eg., Ä., A.; entfärbt $KMnO_{4}$-Lsg. und addiert in CS_{2} 4 Atome Br; dabei entsteht *dimolekulares Dibromdibenzalanthracen*, $C_{56}H_{36}Br_{4}$; gelbe Krystalle (aus CS_{2}), F. 215°; wl. in Ä., Aceton und CS_{2}, leichter in Bzl., Toluol und Chlf. Mit Zinkstaub und Eg. geht es in *dimolekulares Dibenzalanthracen*, $C_{56}H_{40}$, über; F. 184° (aus Eg.). — Das

V. 

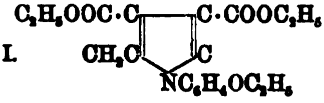
Tetrabromid, $C_{56}H_{36}Br_{4}$, tauscht schon beim Kochen der Bzl.-Lsg. mit A. das Br gegen Äthoxyl aus; es entsteht *dimolekulares Diäthoxydibenzalanthracen*, $C_{64}H_{56}O_{4}$ = V.; weiße Krystalle (aus A.), F. 118°; ll. in Bzl. und Chlf., schwerer l. in A., Ä. und Eg. (LIEBIGs Ann. 351. 52—64. 22/2. 1907. [16/5. 1906.] Wien. III. Chem. Univ.-Lab. [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

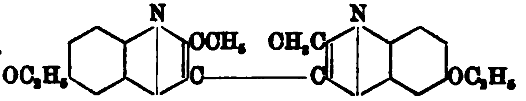
F. Angelico, *Neue Untersuchungen über das Pikrotoxin*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisherigen Unterss. von Pikrotoxin und knüpft an die Mitteilungen von R. J. MEYER und BRUGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2958; C. 99. I. 296) an. Zur Trennung von *Pikrotoxinin* u. *Pikrotin* empfiehlt Vf., das in sd. W. suspendierte Pikrotoxin mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung zu behandeln, wobei Pikrotin in Lsg. bleibt, während *Monobrompikrotoxinin* sich abscheidet. Letzteres wird von $KMnO_{4}$ nur bei längerem Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge und in schwach alkal. Lsg. angegriffen, wobei nach dem Einengen und Ansäuern mit verd. $H_{2}SO_{4}$ neben weißen Nadeln, F. 248—250° unter Zers.,

noch eine saure *Substanz* (gef. C 45,64, 45,88; H 5,22, 5,60; Br 20,63) isoliert wurde, deren Natur noch aufzuklären ist. *Ester* der S., F. 170° unter Zers. Beim Erhitzen mit Chromsäure liefert die in 25%ig. H_2SO_4 gel. S. eine *Verb.* (gef. C. 45,27, 45,38; H 4,41, 4,32; Br 20,02) (aus W.), große, glänzende Nadeln, die bei 170° beginnen sich zu zers. und bei 180° völlig zers. sind, u. schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam HBr abspalten. — *Pikrotin.* In schwach alkal. Lsg. liefert diese Verb. beim Erhitzen mit 2% $KMnO_4$-Lsg. (1 g Pikrotin auf 2 g $KMnO_4$) nach dem Filtrieren, Einengen, Ansäuern, Behandeln mit wasserfreiem Natriumsulfat u. Extrahieren mit A. u. so fort zwei saure *Verbb.*, aus Eg.: a) kleine weniger l. Krystalle, F. gegen 245°, und b) in größeren Mengen glänzende, löslichere Blättchen, F. 254 bis 255° (gef. C 55,06, 55,00; H 6,58, 6,61) der Formel $C_{15}H_{18}O_8$ oder $C_{15}H_{18}O_7$. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 645—54. 16/2. 1907. [Juni 1906.] Palermo. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Marchlewski, *Ein weiterer Beweis der chemischen Verwandtschaft des Chlorophylls und Blutfarbstoffs.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Analog dem Hämatoporphyrin liefert auch das *Phylloporphyrin* eine dem *Hämin* ähnliche Eisenverb. Bei der Darst. des „Phyllohämins" verfuhr Vf. wie ZALESKI bei der Darst des „hydrogenisierten Hämins" (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 11; C. **1904**. II. 1572). Phylloporphyrin wird in w. Eg., der mit NaCl gesättigt war, gel., wobei es in Salzsäuresalz umgewandelt wird, und zu dieser Lsg. in 50%ig. Essigsäure gelöstes MOHRsches Salz zugesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt; dabei schlägt die Farbe von Kirschrot in Braun um, und zum Schluß entsteht eine Lsg., deren Farbe von der des Hämins nicht zu unterscheiden ist. Die spektroskopischen Eigenschaften der Lsg. gleichen denen des Hämins durchaus; nur sind die Bänder mehr nach dem violetten Ende hin verschoben. Das Hämin besitzt in Chlf.-Lsg. drei Bänder: λ 655—630, λ 555—534, λ 524—497; ganz analoges Spektrum zeigt auch das Phyllohämin. Zur Isolierung desselben wurde die essigsaure Lsg. eingedampft, der trockene Rückstand mit anilinhaltigem Chlf. aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde mit mit NaCl gesättigtem Eg. angesäuert, zur Trockne verdampft. (Biochem. Ztschr. **3**. 320—22. 22/2. [3/1.] Krakau.) RONA.

Luciano Rossi, *Einwirkung von Acet- und Diacetbernsteinsäureester auf das Phenetidin.* Bei beiden Estern reagieren die Ketogruppen leichter als die Carboxylgruppen, ein Beweis für ihre Enolform; die letzteren reagieren erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von A. *Diacetbernsteinsäureester* gibt in äquimolekularen Mengen mit Phenetidin 2 Prodd., F. 155—156° u. F. 272°, von denen das erstere beim weiteren Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Phenetidin unter Alkoholabspaltung in das höher schm. übergeht. Der Verb., F. 155—156°, kommt nach ihrem Verhalten und im Hinblick auf die mit Anilin von KNORR erhaltenen Resultate die Formel I. zu, der höher schm. nach ihrer B. aus der niedriger schm.

I. 

II. 

III. $C_2H_5OC_6H_4N\left\langle{CO\cdot C:C(CH_3) \atop CO\cdot C:C(CH_3)}\right\rangle NC_6H_4OC_2H_5$

IV. $C_2H_5O_2C\cdot CH\cdot CH_2CO_2C_2H_5$ | $C_2H_5OC_6H_4NH\cdot C(CH_3)NHC_6H_4OC_2H_5$

von den zwei möglichen Formeln II. u. III. die letztere. Auch der *Acetbernsteinsäureester* liefert 2 Verbb., eine, F. 114—115° (Formel IV.), und eine aus dieser

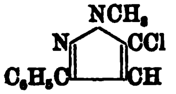
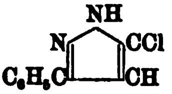
ebenfalls erhältliche Verb., F. 230—232°, $OH_3C(NHC_6H_4OC_2H_5)_2CH(C_2H_5OC_6H_4NH\cdot OC)(CH_2CONHC_6H_4OC_2H_5)$.

Experimenteller Teil. *1-p-Äthoxyphenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure*, $C_{20}H_{23}O_6N$ (Formel I.). B. Äquimolekulare Mengen von Diacetbernsteinsäureester und Phenetidin wurden gut gemischt im H_2SO_4-Bade im CO_2-Strom erhitzt. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 155—156°, l. in A., w. Ä., Aceton, Essigsäure, Essigester, Bzl.; zeigt Pyrrolrk.; färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ blau. Gibt beim Erhitzen mit Phenetidin über 130° das *1-p-Äthoxyphenyl-2,5-dimethylpyrrolphenetidin-α,α₁-diketopyrrolidin*, $C_{34}H_{34}O_4N_2$ (Formel III.), gelbliche Kryställchen (aus A.), F. 272°, unl. in k. A., etwas l. in w. A., wl. in Ä., Bzl., Aceton etc., das auch neben der Verb., F. 155—156°, direkt beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Diacetbernsteinsäureester mit Phenetidin bei Temperaturen über 130°, bezw. im Einschmelzrohr über 200° entsteht. Beim Erhitzen von 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester mit 2 Mol. Phenetidin über 130°, bezw. im Einschmelzrohr über 200° wurden neben der Verb., F. 272°, geringe Mengen des *β,β₁-Bernsteinsäureesters des p-Äthoxyphenylaminomethylmethans*, $C_{44}H_{56}O_8N_4$ = $[CH_3C(NHC_6H_4OC_2H_5)_2CH(CO_2C_2H_5)]_2$, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 159—160°, ll. in w., l. in k. A., wl. in Ä., Bzl., und bei Anwendung von 4 oder 6 Mol. Phenetidin des *p-Äthoxyphenylsuccindiamids des β,β₁-Diphenetidinmethylmethans*, $C_{56}H_{66}O_8N_6$ = $[CH_3C(C_2H_5OC_6H_4NH)_2CH(C_2H_5O\cdot C_6H_4NHCO)]_2$, weiße Nadeln, F. 230°, zl. in A. und w. Aceton, wl. in Ä., Bzl., Essigsäure, erhalten. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetbernsteinsäureester mit Phenetidin entstand, auch bei Anwendung eines Überschusses des letzteren, das *p-Äthoxyphenylsuccindiamid des β-Diphenetidinmethylmethans*, $C_{36}H_{46}O_6N_4$ (s. oben), weiße Nadeln, F. 230—232°, l. in viel sd. A., wl. in k. A., Bzl., Essigsäure, neben (in den Mutterlaugen) dem *Bernsteinsäureester des β-Diphenetidinmethylmethans*, $C_{26}H_{36}O_6N_2$ (IV.), weiße Nadeln, F. 114—115°, zl. in w. A., Bzl., Aceton, Essigsäure; färbt sich in k. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ grünlich. (Gaz. chim. ital. 36. II. 866—76. 16/2.) ROTH-Cöthen.

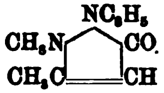
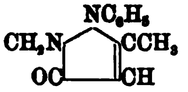
Bruno Emmert, *Über die Bildung von 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon bei gleichzeitiger elektrolytischer Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol.* Unter geeigneten Bedingungen läßt sich Nitrobenzol auf chemischem Wege, sowie auch auf elektrolytischem in Azobenzol u. Hydrazobenzol überführen, wobei zwei gleichartige Moleküle zu einem größeren zusammentreten. Ein ähnliches Zusammentreten hat der Vf. bei der gleichzeitigen Reduktion von verschiedenartigen Molekülen beobachtet. — Unterwirft man ein Gemisch von Nitrobenzol, Lävulinsäure, Alkohol und konzentrierte H_2SO_4, zu dem 60°/₀ig. H_2SO_4 gegeben wird, bis das Nitrobenzol eben in der Flüssigkeit schwebt, bei 16—33° der elektrolytischen Reduktion, so erhält man neben Anilin und Valeriansäure das *innere Anhydrid der γ-Anilinovaleriansäure* (*1-Phenyl-5-methylpyrrolidon*). Dieselbe Verb. entsteht beim Erhitzen von Anilin mit der aus Valerolacton mit HBr dargestellten γ-Bromvaleriansäure auf 210°. Das Phenylmethylpyrrolidon wird in Krystallen erhalten, die bei 52—54° schm.; Kp_{752}. 320,5° (korr.), Kp_{15}. 178,5°; ll. außer in PAe.; l. in ca. 40 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur; die wss. Lsg. reagiert sauer; wl. in Alkalien, ll. in verd. SS. — Verss., das Pyrrolidon durch Erhitzen mit Barytlauge auf 130—150° zur γ-Anilinovaleriansäure aufzuspalten, waren erfolglos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 912—16. 9/3. [22/2.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Michaelis, *Untersuchungen über das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon.* (Vgl. S. 734.) Dieses ist von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in den physikalischen

Eigenschaften ganz verschieden, gleicht ihm aber chemisch sehr; indessen liefert es keine krystallisierende rote Benzylidenverb. Mit $POCl_3$ entsteht leicht ein 5-Chlorpyrazol (I.), welches auch beim Erhitzen von 3-Phenyl-5-chlorpyrazol (II.) mit CH_3J sich bildet, wogegen beim Methylieren des letzteren in alkal. Lsg. ein isomeres Chlorpyrazol (III. ?) erhalten wird.

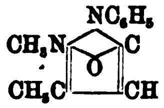
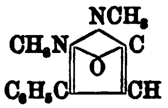
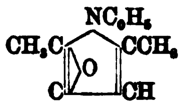
I.  II.  III.

Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon liefert beim Erhitzen mit CH_3J ein drittes Isomeres des Antipyrins, das *Isoantipyrin* (VI., bezw. VIII.), welches sowohl chemisch als physiologisch dem gewöhnlichen Antipyrin ähnelt. Nimmt man für die Antipyrine die Konstitution nach Knorr an, so sind 3 Isomere denkbar (IV.—VI.), die nun sämtlich bekannt sind. Betrachtet man dagegen die Antipyrine als innere Anhydride von Ammoniumbasen, so müßte es mindestens 4 Isomere geben (VII. bis X.). Das Gleiche gilt für die *Thio-* u. *Selenopyrine*, von denen ebenfalls ein drittes

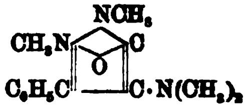
IV.  V.  VI.

Isomeres gewonnen wurde. Auch die Darst. eines vierten Thiopyrins gelang einmal, doch konnten die Bedingungen später nicht wiedergefunden werden. Dagegen liefert bemerkenswerterweise das Chlorpyrazol (III.) dasselbe Isoantipyrin (VIII.) wie das Chlorpyrazol (I.), während man die Verb. (X.) erwarten sollte.

Das Aminoisoantipyrin (XI.) läßt sich leicht in ein *Isopyramidon* (XII.) umwandeln und liefert mit $FeCl_3$ einen wasserlöslichen Farbstoff, das *Isoantipyrinrot*, der sich als das Chlormethylat der *Isorubazonsäure* erwies (s. u.).

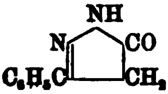
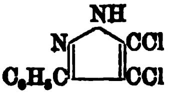
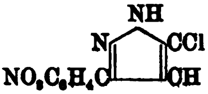
VII.  VIII.  IX. 

1. **Das 3-Phenyl-5-pyrazolon und dessen Derivate.** (Bearbeitet von **Wilhelm Rassmann.**) Zur Darst. des *3-Phenyl-5-pyrazolons* (Curtius u. Thun, J. f. pr. Chem. [2] **50.** 515; C. **95.** I. 205) (XIII.) werden 96 g Benzoylessigester mit 50 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg. u. 50 g A. im verschlossenen Kolben während 4 Stdn. von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und zum Schluß $^1/_2$ Stunde erwärmt. Ausbeute fast quantitativ; weiße Krystalle; F. 236°. — *3-Phenyl-5-chlorpyrazol* (II.), aus dem Phenylpyrazolon (10 g) durch 10-stünd. Erhitzen mit 15 g $POCl_3$ u. 5 g Bzl. im Rohr auf 190—200°. Das in W. unl. braune Öl wird mit W. gekocht, in NaOH gelöst und mit HCl abgeschieden. Zarte, weiße Nadeln aus h. W., F. 142°,

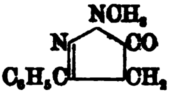
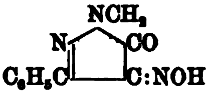
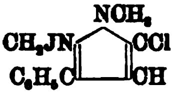
X. XI. XII. 

schon vorher sublimierend; Kp. 295°; ll. in A., Ä., Bzl., l. in h. W., swl. in k. W.; ll. auch in konz. Säuren und verd. Alkalien. — $C_9H_6N_2ClAg$, gelbweißer, voluminöser Nd. — $C_9H_7N_2Cl \cdot HCl$, weiße Nadeln, F. 131°, durch W. zerlegt. — *3-Phenyl-4,5-dichlorpyrazol* (XIV.), durch 4-stünd. Erhitzen von 3-Phenyl-5-chlorpyrazol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 120°. F. 95—96° aus h. W., ll. in A., Ä., Eg., swl. in k.

W. — *3-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, aus dem 3-Phenyl-5-chlorpyrazol mit Brom in Eg. Weiße Nadeln, F. 90°, ll. in A., Ä., unl. in W. — *3-Phenyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol*, aus 3-Phenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon durch 3-stünd. Erhitzen mit $POCl_3$ auf 115—120°. Rote Nadeln aus A., F. 192°, l. in A., Eg., wss. Alkali. — *3-Nitrophenyl-5-chlorpyrazol* (XV.), aus dem 3-Phenyl-5-chlorpyrazol mit kalter Salpeter-Schwefelsäure. Gelbgrüne Nadeln aus W., F. 180°, ll. in A., Ä., sd. W. Geht beim Behandeln mit Brom in Eg. über in *3-Nitrophenyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, gelbe Nädelchen, F. 130°; letztere Verb. entsteht auch beim Nitrieren des 3-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazols.

XIII.  XIV.  XV. 

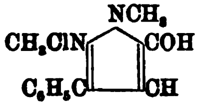
2. **Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon und dessen Derivate.** (Bearbeitet von **Hugo Dorn.**) Diese schon von v. ROTHENBURG (J. f. pr. Chem. [2] 52. 23; C. 95. II. 289) beschriebene Verb. (XVI.) wird am besten durch Erwärmen des 3-Phenyl-5-pyrazolons mit dem dreifachen Gewicht Dimethylsulfat erhalten. Weiße Würfel oder Nadeln, F. 207°; Kp_{65}. 235°, Kp_{760}. 330—340° unter teilweiser Zers. In A., Chlf., Eg. in der Hitze ll., in der Kälte wl., swl. in W., Ä., Lg. Löst sich in Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten leicht; die Salze mit Säuren werden durch Kochen mit W. zerlegt. Färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun, gibt keine Pyrazolonblaurk.; mit Benzaldehyd entsteht ein Kondensationsprod. von inkonstanter Zus. Entsteht (nach einer Beobachtung von **Hadank**) auch aus Methylhydrazin und Benzoylessigester. — $C_{10}H_{10}N_2O \cdot HCl + H_2O$, weiße Nadeln, beginnen bei 167° zu schm., bei 179° klar; ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg. — $C_{10}H_{10}N_2O \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, gelbweißes Pulver, F. 77°. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schm. dann bei 160°; ll. in A., Chlf., l. in Bzl., unl. in Ä. — $C_{10}H_{10}N_2O \cdot HNO_3 + H_2O$, weiße Blättchen aus h. verd. HNO_3, F. 118°, wenig höher zers.; ll. in A., unl. in Ä.

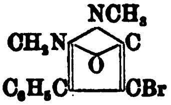
XVI.  XVII.  XVIII. 

1-Methyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (XVII.) aus der salzsauren, besser Eisessiglsg. des Methylphenylpyrazolons mit $NaNO_2$. Orangefarbene Blättchen, F. 162°, ll. in allen Lösungsmitteln außer W., löst sich auch in Alkali und Alkalicarbonaten und gibt die LIEBERMANNsche Rk. — *1-Methyl-3-phenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon*, durch Zugeben der berechneten Menge Diazobenzolchlorid zu einer Lsg. von Methylphenylpyrazolon in verd. NaOH und Ansäuern. Orangefarbene Nadeln aus A. oder Eg., F. 158°, l. in Alkalien. — *1-Methyl-3-phenyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol*, aus der vorigen Verb. mit $POCl_3$ bei 120°. Gelbe, lange Nadeln aus A., F. 94°; läßt sich nicht durch Zinn und Alkali zur chlorfreien Verb. reduzieren. — *1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol* (I.), aus dem Methylphenylpyrazolon mit $POCl_3$ (1½ Mol.-Gew.) bei 160° oder aus 3-Phenyl-5-chlorpyrazol mit CH_3J bei 100°. Weiße Blättchen aus Lg., F. 62°; Kp. 296—297° (korr.), ll. in A., Ä., l. in Lg., swl. in Wasser. — $C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl$, weißes, leicht HCl verlierendes Pulver, F. 95°. — $(C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, feine Nadeln aus A., F. 193°. — *Jodmethylat* (XVIII.), bei tagelangem Erhitzen von Methylphenylchlorpyrazol mit CH_3J bei 100°. Farblose Nadeln, F. 167°, ll. in sd. W., A. Entsteht auch aus dem Chlormethylat, welches mit dem Isoantipyrinchlorid (s. u.) identisch ist, und KJ-Lsg. Durch Zugabe von Jod zu der Lsg. des Jodmethylats entsteht das *Perjodid*, $C_{11}H_{12}N_2ClJ \cdot J_4$, rotviolette Blättchen aus A., F. 105°.

1-Methyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol (III.?), aus dem 3-Phenyl-5-chlorpyrazol mit 2 Mol.-Geww. Natriumäthylat u. CH_3J in alkoh. Lsg., oder durch Abspaltung von CH_3Cl beim Erhitzen des Isoantipyrinchlorids. Weiße, seideglänzende Nadeln aus Lg., F. 76°. Das Jodmethylat liefert mit KSH das Isothiopyrin, F. 178°, mit Alkali das Isoantipyrin, F. 108°, genau wie das Jodmethylat des isomeren 1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazols, F. 62°. — *1-Methyl-3-phenyl-4,5-dichlorpyrazol*, durch 8-stünd. Erhitzen des Methylphenylchlorpyrazols mit PCl_5 ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) auf 140°. Große Krystalle, F. 25,5°; Kp. 317° (korr.), ll. in A., Ä., Lg., unl. in W. — *1-Methyl-3-phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, aus dem Methylphenylchlorpyrazol mit Brom in Eg. Weiße Nadeln, F. 65°, ll. in Ä., l. in A. Mit überschüssigem Brom in PAe. entsteht ein *Perbromid*, $C_{10}H_8N_2ClBr_3$, gelbes, leicht Brom abgebendes Pulver, F. 103°. — *1-Methyl-3-phenyl-4-jod-5-chlorpyrazol*. 10 Mol.-Geww. Methylphenylchlorpyrazol, 8 Mol.-Gew. Jod u. 2 Mol.-Gew. JO_3H werden in Eg. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Weiße Nädelchen aus verd. Essigsäure, F. 105°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Ausgangsverb.

Isoantipyrin (*1,2-Dimethyl-3-phenyl-2,5-oxypyrazol*, VIII.). 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon wird mit CH_3J und einigen Tropfen Methylalkohol 6 Stdn. im Rohr im Wasserbad erhitzt, alkal. gemacht u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Rückstand der sorgfältig getrockneten Chlf.-Lsg. wird aus ganz trockenem Lg. krystallisiert. Entsteht auch beim Erhitzen des 3-Phenyl-5-pyrazolons mit CH_3J u. etwas CH_3OH neben 1-Methyl-3-phenylpyrazolon, und auch aus 1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol beim Behandeln mit CH_3J und Zerlegen mit NaOH (nach Rassmann). Sehr lange, weiße Nadeln, F. 108° (bei 98° Erweichen); ll. in W., A., wasserhaltigem Ä., Chlf., wl. in k. Lg. und wasserfreiem Ä. $FeCl_3$ erzeugt eine rote, HNO_2 eine grüne Lsg.

XIX. 

XX. 

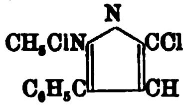
Mit $HgCl_2$ entsteht ein swl. weißer Nd., mit Ferro- und Ferricyankalium gelbliche Ndd., mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung; Jodlsg. wird entfärbt. Stark hygroskopisch. In der physiologischen Wrkg. steht es zwischen dem gewöhnlichen und dem 3-Antipyrin. (Vgl. Glette, *Beiträge zur Kenntnis einiger Pyrazolonderivate*, Inaug.-Dissert. der med. Fakultät, Rostock 1906.) — Chlorhydrat (XIX.), weiße Nadeln aus verd. HCl, F. 207°, ll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. — $C_{11}H_{12}N_2O \cdot HJ + H_2O$, weißes Pulver, F. 100—118° (zers.). — $(C_{11}H_{12}N_2O)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$, gelblichweißes Pulver. — $(C_{11}H_{12}N_2O)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6$, kleine, gelbe Nadeln aus W., F. 122° (zers.). — $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Kryställchen aus W., F. 142°, ll. in W., A., Bzl., unl. in Ä.

4-Bromisoantipyrin (XX.). Isoantipyrin liefert in Chlf.-Lsg. mit überschüssigem Brom ein braunes *Perbromid*, F. 187° (Zers.), welches mit W. oder NaOH in das Bromid, weiße Blättchen aus h. W., F. 179°, übergeht. L. in k. W., ll. in h. W., A., Chlf., unl. in Ä. — *4-Nitrosoisoantipyrin*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, durch Zusatz von KNO_2 zur salzsauren Lsg. des Isoantipyrins oder durch Einleiten von N_2O_3 in eine wss. Isoantipyrinlsg. Grüne Blättchen aus A., färben sich beim Erhitzen dunkler u. schm. bei 215° unter Verpuffung; zl. in A., Chlf., Eg., h. W., wl. in Ä. Beim Erwärmen mit NaOH zers. — $C_{11}H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$, orangefarbene Nadeln, F. 162°, durch W. zers. — *4-Nitroisoantipyrin*, aus der Nitrosoverb. mit w. HNO_3 oder durch Zusatz von überschüssigem $NaNO_2$ zur stark salzsauren Lsg. des Isoantipyrins. Gelbliche Prismen, F. 143° (Zers.), ll. in A., unl. in W., l. in konz. Säuren unter Gelbfärbung. — *Benzylidenbisisoantipyrin*, $C_{29}H_{28}O_2N_4 + 2H_2O$ (XXI.). Zur Lsg. von 2 Mol.-Geww. Isoantipyrin in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd werden einige Tropfen

konz. HCl zugegeben, in verd. HCl heiß gelöst und mit NaOH neutralisiert. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 60° entweichen. Weiße Blättchen, die bei 70° schm., bei ca. 87° wieder erstarren und wasserfrei bei 213° schm., sll. in A., Chlf., Bzl., h. W. Mit Säuren entstehen Salze, nicht mit Alkalien.

Isoantipyrinchlorid (*Chlormethylat des 1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazols*, XXII.), durch 3-stünd. Erhitzen von Isoantipyrin mit $1^1/_2$ Mol.-Geww. $POCl_3$ auf 130°. Aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, bildet es ein weißes, hygroskopisches Pulver, das 2 Mol. Krystallwasser enthält, wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 130° schm.; ll. in W.,

XXI.

XXII. 

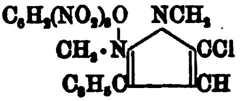
A., Chlf., nur in der Wärme in Bzl., Lg. Mit NaOH entsteht Isoantipyrin, mit KSH Isothiopyrin, mit Brom ein Bromid, mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ Ndd., mit Phosphorwolframsäure ein weißer, mit Jodjodkaliumlsg. ein brauner Nd., mit $FeCl_3$ sehr schwache Rotfärbung. — Pikrat (XXIII.), gelbe Blättchen, F. 155°, sll. in A., W., swl. in Ä., Chlf. — $(C_{10}H_9N_2CH_3Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, goldglänzende Nadeln aus A., F. 214°, fast unl. in k. W., wl. in h. Eg. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 \cdot HgCl_2$, weiße Blättchen, F. 136°, l. in A., wl. in W., unl. in Ä.

Isothiopyrin (analog VIII.), durch Erwärmen auf 80° von Isoantipyrin mit 2 Mol.-Geww. KSH oder Natriumthiosulfat in konz., wss. Lsg. Weiße Nadeln, F. 178°, sll. in A., Chlf., wl. in k. Bzl. u. W. Färbt sich mit SO_2 gelb. Einmal entstand nach dem gleichen Verf. ein Körper, F. 162° (vgl. Einleitung). — Chlorhydrat (analog XIX.), F. 155—162°, durch W. zerlegt. — $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, rötliches, unl. Pulver, das sich bei 220° dunkel färbt, bei 231° schm. — Quecksilberdoppelsalz (XXIV.), feinkrystallinisches Pulver, F. 224°, ll. in h. W., wl. in A. — $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HJ$, monokline Krystalle, F. 131°, swl. in W., Eg., A. — *Jodmethylat* (XXV.), durch Erhitzen des Isothiopyrins mit CH_3J in alkoh. Lsg. Breite Nadeln aus W., F. 102,5°, bei 148° zers.; ll. in A., Chlf., l. in k. W. — *Isothiopyrintrioxyd* (XXVI.), aus Isoantipyrinchlorid und Na_2SO_3 in wss. Lsg. oder durch Einleiten von Cl_2 in eine essigsaure Isothiopyrinlsg. Weiße, äußerst beständige Krystalle, F. 291°; sll. in W., A., Chlf. in der Wärme, fast unl. in der Kälte. — *Pseudoisothiopyrin* (*1-Methyl-3-phenyl-5-thiomethylpyrazol*, XXVII.), durch Dest. des Jodmethylats (XXV.) unter vermindertem Druck. Farblose, leicht gelb werdende Fl., Kp_{18}. 184°, unl. in W., ll. in A. Gibt mit CH_3J bei 100° die Ausgangsverb. zurück. — $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl + H_2O$, weiße Nadeln aus verd. HCl, F. 106°, wasserfrei bei 158°; durch W. zers. — $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, gelbe, zersetzliche Krystalle aus A., F. 204° (zers.). — $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HJ + H_2O$, F. 174° unter Braunfärbung. — *Nitrosoisopseudothiopyrin* (XXVIII.), aus dem Isopseudothiopyrin mit HNO_2. Grüne Nadeln, F. 137°; sll. in w. A., Eg., l. in W., Bzl., Ä. — Das isomere Pseudothiopyrin bildet analog eine *Nitrosoverb.* (XXIX.), grüne Blättchen aus PAe., F. 96°, beim Erwärmen mit A. zers.

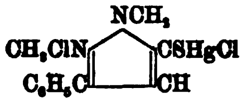
3. Das Isoselenopyrin (analog VIII.) (bearbeitet von **Thomas von der Hagen**) wird mit Hilfe des früher (Michaelis und Stein, Liebigs Ann. **320**. 32; C. **1902**. I. 666) benutzten App. aus Isoantipyrinchlorid und Kaliumhydroselenid dargestellt. Feine, weiße Nadeln aus verd. A., F. 198°, ll. in A., Eg., h., verd. HCl, l. in h. W., unl. in Ä. SO_2 gibt schwache, bald verschwindende Gelbfärbung. Aus h., verd. HCl krystallisiert es unverändert aus; die Lsg. gibt mit Ferro- und und Ferricyankalium einen gelben, bezw. grünlichgelben Nd. — $C_{11}H_{12}N_2Se \cdot HgCl_2$, weißes, mikrokrystallinisches Pulver aus h. W., F. 202° (Zers.), swl. in A. u. W. — $(C_{11}H_{12}N_2Se \cdot HCl)_2PtCl_4$, braunes, unl. Pulver, beginnt bei 150° sich zu zers., ist

aber auch bei 300° noch nicht geschm. — *Jodmethylat* (analog (XXV.), durch Er-

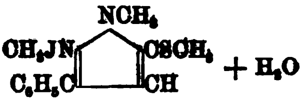
XXIII.



XXIV.

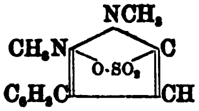


XXV.

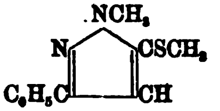


hitzen der Komponenten in alkoh. Lsg., enthält 3 Mol. Krystallwasser. F. 152°; sll. in A., W. — *Jodäthylat*, $C_{11}H_{12}N_2Se\cdot C_2H_5J$, krystallisiert aus Bzl. wasserfrei, F. 118°. — *Dichlorid*, $C_{11}H_{12}N_2SeCl_2$, beim Einleiten von trocknem Chlor in die Lsg. des Isoselenopyrins in alkoholfreiem Chlf.; hellgelber Nd. F. 163° (Zers.). — *Tetrabromid*, $C_{11}H_{12}N_2SeBr_4$, goldbraun schimmernde Nadeln, F. 108°. — *Dibromid*, $C_{11}H_{12}N_2SeBr_2$, bei öfterem Eindampfen der vorigen Verb. mit W.; goldgelbe Nadeln aus W., F. 215° (Zers.). Beim Erhitzen mit Sodalsg. entsteht Isoselenopyrin zurück. — *Isopseudoselenopyrin* (*1-Methyl-3-phenyl-5-selenomethylpyrazol*, analog XXVII.), durch Dest. des Isoselenopyrinjodmethylats unter vermindertem Druck. Hellgelbe Fl., Kp_{15}. 196—197°; l. in mäßig konz. SS., durch W. gefällt. Bildet ein *Dichlorid*, gelbgrünes Pulver, F. 161° u. ein *Dibromid*, F. 177°, das beim Kochen mit Sodalsg. sich in *4-Bromisopseudoselenopyrin*, F. 129° aus Lg., umwandelt. — $C_{11}H_{12}N_2Se\cdot HCl$, weiße Nadeln, F. 106°. — $(C_{11}H_{12}N_2Se\cdot HCl)_2PtCl_4$, rotbrauner Nd., bei 300° noch nicht geschm. — *Nitrosoverb.* (analog XXVIII.), grüne Nadeln aus Essigester, F. 136°, l. in A., Ä., Chlf.

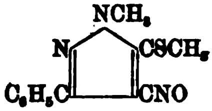
XXVI.



XXVII.



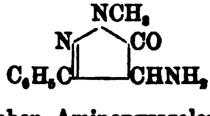
XXVIII.



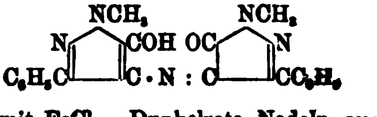
4. Das 1-Methyl-3-phenyl-4-amino-5-pyrazolon und das Aminoisoantipyrin. (Bearbeitet von **Hans Wrede**.) Das *1-Methyl-3-phenyl-4-amino-5-pyrazolon* (XXX.) wird durch Reduktion des 1-Methyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolons mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt und über die *Benzylidenverb.*, $C_{10}H_9N_2O\cdot N:CHC_6H_5$ (gelbe Nadeln, F. 227°), gereinigt. — Chlorhydrat, weiße Krystalle aus A., F. ca. 175° (Zers.), ll. in W., A. Die freie Base wird durch Luftsauerstoff sofort zur Isorubazonsäure oxydiert. Auch die Lsgg. des Chlorhydrats, sowie das feste Salz, färben sich schnell. — *o-Oxybenzylidenverb.*, $C_{10}H_9N_2O\cdot N:CHC_6H_4OH$, beständige, gelbliche Prismen aus absol. A., bei 230° zers., ll. in A., Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — *p-Methoxybenzylidenverb.*, $C_{10}H_9N_2O\cdot N:CHC_6H_4OCH_3$, gelbe Nadeln, F. 220° (Zers.). — *p-Nitrobenzylidenverb.*, $C_{10}H_9N_2O\cdot N:CHC_6H_4NO_2$, schwach gelbe Krystalle, beginnt sich bei 250° zu zers. — Die *Verb. aus Furfurol* schm. bei 180°, die *Verb. mit Zimtaldehyd* bei 152°. — *Isorubazonsäure* (XXXI.),

XXIX.

XXX.



XXXI.



durch Oxydation des rohen Aminopyrazolons mit $FeCl_3$. Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 188°; l. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in A., swl. in W. Bildet mit Alkali violette Salze. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eg. entsteht *1-Methyl-3-phenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon*.

Aminoisoantipyrin (XI.), durch Reduktion des Nitroisoantipyrins mit Zn-Staub und Essigsäure oder Sn u. konz. HCl oder des Nitroisoantipyrins mit Sn u. konz.

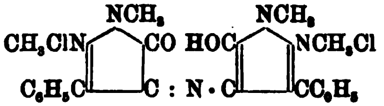
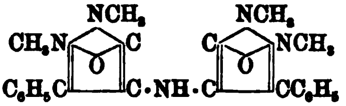
HCl. Weiße, große Krystalle aus absol. A., F. 109°, ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl. In Lsg. leicht veränderlich. — $C_{11}H_{13}N_3O\cdot HCl$, weiße Krystalle, F. 210°, ll. in W., A., unl. in Ä. — $(C_{11}H_{13}N_3O)_2\cdot SnCl_4$, derbe Krystalle, ll. in W., durch HCl zers. — $C_{11}H_{13}N_3O\cdot H_2SO_4$, F. 205°, ll. in W. — $C_{11}H_{13}N_3O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Prismen aus absol. A., bei 165° zers., ll. in A., wl. in W., unl. in Ä. — Mucobromsaures Salz, $C_{11}H_{13}N_3O\cdot C_4H_2Br_2O_3$, unl., gelber Nd., bei 115° zers. — *Benzylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N:CHC_6H_5$, schwach gelbe Prismen, F. 151°; unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — *o-Oxybenzylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N:CHC_6H_4OH$, gelbliche Nadeln, F. 173°. — *p-Methoxybenzylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N:CHC_6H_4OCH_3$, gelbe Nadeln, F. 177°. — *Nitrobenzylidenverb.*, F. 155°. — *Cinnamylidenverb.*, farblose Prismen, F. 151°. — *Acetessigesterverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N:C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, farblose Krystalle, F. 141°; ll. in A., Bzl. — *Acetophenonverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N:C(CH_3)C_6H_5$, farblose Prismen, F. 167°. — *Formylverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCHO$, durch Kochen der Base mit wasserfreier Ameisensäure. Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 209°; ll. in W., A., wl. in Ä. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCOCH_3$, farblose, schiefe Prismen aus Toluol, F. 233°. — *Benzoylverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCOC_6H_5$, aus der Base mit Benzoylchlorid und NaOH. Farblose, reguläre Krystalle aus A., F. 234°; fast unl. in W., Ä., ll. in A. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHSO_2C_6H_5$, Nadeln, F. 245°, ll. in A. und verd. NaOH, wl. in Ä., Chlf. — *Sym. Diisoantipyrylsulfoharnstoff*, $(C_{11}H_{11}N_2O\cdot NH)_2CS$, durch Kochen von 3 g Base mit 3 g CS_2 und 7 g A. Farblose Prismen aus A., F. 225°, swl. in A., W., ll. in Eg. — *Phenylisoantipyrylsulfoharnstoff*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCSNHC_6H_5$, durch Erhitzen der Base mit Phenylsenföl in alkoh. Lsg. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 210°; swl. in A., W., unl. in Bzl., Lg., Chlf. — *Isoantipyrylurethan*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCO_2C_2H_5$, bei langsamem Zusatz von Chlorameisensäureester zu einer Soda enthaltenden, wss. Lsg. der Base. Farblose Krystalle aus verd. A., F. 190°, wl. in W., ll. in A. und verd. SS.

Isoantipyrindiazoniumchlorid ist wenig beständig; in frisch bereiteter Lsg. bildet es mit β-Naphthol den *Farbstoff* $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N_2\cdot C_{10}H_6OH = C_{21}H_{18}O_2N_4$, etwas l. in W., l. in A., Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe.

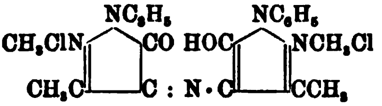
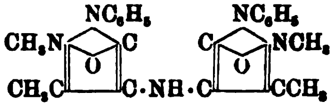
Dimethylaminoisoantipyrin (*Isopyramidon*, XII.), durch Erhitzen des Aminoisoantipyrins mit CH_3J, CH_3OH u. Kali oder besser Dimethylsulfat auf 100°. Monokline Krystalle, F. 118°, ll. in W., A., Ä., Bzl., wl. in Lg. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ oder mit HNO_3 blau, mit Millons Reagens in 0,1%ig. Lsg. rosa (die Farbe verschwindet beim Erhitzen, kehrt beim Abkühlen zurück), in 1%ig. Lsg. in der Kälte rot, in der Wärme indigblau, beim Kochen entfärbt. Bromdämpfe erzeugen auf der wss. Lsg. einen gelben Beschlag, die Fl. färbt sich violett. Weniger giftig als das gewöhnliche Pyramidon (nach Kobert). Das *Diäthylaminoisoantipyrin* ist ein Öl. — Pikrat des Isopyramidons, $C_{13}H_{17}N_3O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Blättchen aus A., F. 166°, l. in W., A., Bzl., nicht in Ä. — *Jodmethylat*, durch 12-stdg. Erhitzen des Isopyramidons mit CH_3J und etwas CH_3OH auf 100°. Farblose Krystalle; F. 197°, ll. in W., A., unl. in Ä. — *Diisoantipyrindiäthylendiamin*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot N{<}\begin{smallmatrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{smallmatrix}{>}N\cdot C_{11}H_{11}N_2O$. 10 g Aminoisoantipyrin werden mit dem gleichen Gewicht Äthylenbromid u. etwas A. 3 Stdn. auf 140° erhitzt u. dann alkal. gemacht; die abgeschiedenen Krystalle werden aus absol. A. umkrystallisiert; F. 300°, unl. in W., Ä., wl. in A., Bzl., ll. in SS. — *Diisoantipyrinäthylendiamin*, $C_{11}H_{11}N_2O\cdot NHCH_2CH_2NH\cdot C_{11}H_{11}N_2O = C_{24}H_{28}O_2N_6$, läßt sich aus der Mutterlauge der vorigen Verb. mit starker Natronlauge und etwas Bzl. abscheiden. Weiße Nadeln aus Chlf., F. 132°; ll. in A., W., Chlf., unl. in Ä. — $C_{24}H_{28}N_6O_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbe Nadeln, F. 148°, aus A.

Chlormethylat der Isorubazonsäure (*Isoantipyrinrot*, XXXII.), $C_{22}H_{23}N_5O_2Cl_2$. Eine konz., wss. Lsg. des Aminoisoantipyrins wird mit $FeCl_3$ oxydiert und durch

Einleiten von HCl-Gas gefällt. Rote Nadeln aus Eg., F. 207°; ll. in W., A., wl. in Eg., fast unl. in konz. HCl. Der Gesamtchlorgehalt wird durch $AgNO_3$-Lsg. gefällt. Durch reduzierende Substanzen wird die rote Lsg. entfärbt, schon beim Erwärmen mit A.; mit Alkali entsteht das *Diisoantipyrylamin* (XXXIII.), gelbes, krystalli-

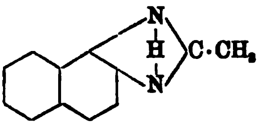
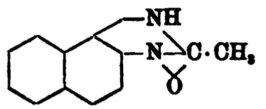
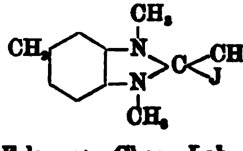
XXXII.  XXXIII. 

nisches Pulver, F. 159°, l. in Lg., Bzl., A., Ä., unl. in Chlf., wl. in k. W. In SS. mit rötlicher Farbe l., durch $FeCl_3$ geht die Farbe in intensives Fuchsinrot über. Das Diisoantipyrylamin ist also die Leukobase des Isoantipyrinrots. — *Chlormethylat der Rubasonsäure* (*Antipyrinrot*, XXXIV.), aus Aminoantipyrin mit $FeCl_3$ u. konz. HCl. F. 215°, in W. und A. mit tiefvioletter Farbe l. Durch Reduktionsmittel entfärbt, desgleichen mit NaOH; es entsteht *Diantipyrylamin* (XXXV.), F. 104°,

XXXIV.  XXXV. 

wl. in W., l. in A., Lg., unl. in Chlf. — Das Antipyrinrot entsteht auch aus der Rubazonsäure mit Dimethylsulfat, nicht mit CH_3J. (LIEBIGs Ann. **352**. 152—217. 7/2. 1907. [15/8. 1906.] Rostock. Univ.-Lab.) MEISENHEIMER.

Otto Fischer, *Über die Tautomeriefrage bei den Benzimidazolen.* MELDOLAs Annahme zweier strukturisomerer *μ-Methylnaphthimidazole* (Proceedings Chem. Soc. **20**. 214; **21**. 24; J. Chem. Soc. London **85**. 1592; C. **1905**. I. 613. 826) steht im Widerspruch mit der Ansicht des Vf., daß die Benzimidazole virtuell tautomer seien (I.) (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 424; C. **1906**. II. 250). Die von **H. Klöffler** durchgeführte Nachprüfung der Verss. MELDOLAs ergab die Richtigkeit der experimentellen Angaben, nicht aber deren Deutung. Denn das sogenannte zweite *Äthenyldiaminonaphthalin* ist nicht das vermeintliche Hydrat $C_{12}H_{10}N_2 + H_2O$, sondern enthält 2H weniger und ist die *Oxanhydrobase*, $C_{12}H_{10}N_2O$ (II.) (*Oxäthylnaphthylendiamin*, *μ-Methylnaphthoxoimidazol*), was durch die physikalischen Eigenschaften wie auch durch die Reduktion bei der Dest. mit Eisenpulver bewiesen wird. Hierbei wird durch Herausnehmen von O *μ*-Methylnaphthimidazol gebildet, das also bisher nur in einer Form existiert. — Durch Verss. von **Fritz Römer** wurde noch einmal festgestellt, daß die beiden Monomethylverbb. des *μ-Methyltolimidazols*, darstellbar aus 3- oder 4-N-Methyltoluylendiamin und Eg., mit CH_3J in Methylalkohol dasselbe Jodmethylat vom F. 221° liefern. Die Erklärung hierfür wird wohl so zu geben sei, daß sich CH_3J zunächst unter Aufhebung der Doppelbindung u. B. eines labilen Jodids (III.) anlagert, das sich dann in das beständige Ammoniumjodid

I.  II.  III. 

umlagert. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 88—93. 31/1. [Jan.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) FRANZ.

H. Gault, *Untersuchungen in der Pyranreihe. IV.* (Forts. von S. 825.) *Äthylidenbisoxalessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_{10} + H_2O = COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + H_2O$, aus 2 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. Äthanal in Ggw. von einigen Tropfen Piperidin oder Diäthylamin und etwas W., Krystalle aus verd. A., F. gegen 112°, swl. in den k., leichter in den h. organischen Lösungsmitteln, wird durch $FeCl_3$ erst nach vorausgegangenem Erhitzen gefärbt, läßt sich nicht ohne gleichzeitige Zers. entwässern. — *Monophenylhydrazon*, $C_{24}H_{34}O_{10}N_2$, Krystalle aus A., F. 135°; die alkoh. Lsg. wird erst in der Hitze durch $FeCl_3$ gefärbt. — *Monosemicarbazon*, $C_{19}H_{31}O_{11}N_3$, Krystalle aus sd. W., F. 185°; die alkoh. Lsg. wird erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt. — *Dianhydrid*, $C_{10}H_8O_8$, durch Auflösen des Äthylidenbisoxalessigesters in der doppelten Menge k. konz. H_2SO_4 und Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit HCl und Bzl., bildet kein beständiges Hydrat, wird durch W., A. und Anilin in der Hitze in *β-Methyldiketopimelinsäure*, bezw. deren Diäthylester oder Dianilid verwandelt. Durch verd. SS. wird der Äthylidenbisoxalessigester nur schwer zu Methyldiketopimelinsäure verseift.

Propylidenbisoxalessigsäureäthylester, $C_{19}H_{30}O_{11} = COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + H_2O$, aus 2 Mol. Oxalessigester u. 1 Mol. Propanal in Ggw. von Piperidin und etwas W., Krystalle aus verd. A., F. 118°, gleicht im übrigen der vorhergehenden Äthylidenverb., läßt sich aber durch verd. SS. nicht verseifen. — *Monophenylhydrazon*, $C_{25}H_{36}O_{10}N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 129°. — *Monosemicarbazon*, $C_{20}H_{33}O_{11}N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 160°. — *Dianhydrid*, $C_{11}H_8O_8$, Krystalle, F. gegen 170° unter Zers., geht bei der Einw. von W., A. oder Anilin in der Hitze in *β-Äthyldiketopimelinsäure*, bezw. deren Diäthylester oder Dianilid über.

Önanthylidenbisoxalessigsäureäthylester, $C_{23}H_{38}O_{11} = COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + H_2O$, aus 2 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. Önanthol in Ggw. von Piperidin u. etwas W., Krystalle aus verd. A., F. 115°, gleicht im übrigen der vorhergehenden Propylidenverb. — *Monophenylhydrazon*, $C_{29}H_{44}O_{10}N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 115—116°. — *Monosemicarbazon*, $C_{24}H_{41}O_{11}N_3$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 153°. — *Dianhydrid*, $C_{15}H_{16}O_8$, Krystalle, F. 89—90°, geht unter dem Einfluß von W., A. u. Anilin in *β-Hexyldiketopimelinsäure*, bezw. deren Diäthylester oder Dianilid über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 40—48. 20/1. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Hans Th. Bucherer und **Franz Seyde**, *Über das Verhalten arylierter Naphthylamine gegen Formaldehyd und gegen salpetrige Säure.* Arylierte Naphthylamine kondensieren sich mit Formaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von konz. HCl. — *β*-Naphthylaminderivate, die im Arylkern in der p-Stellung zur Iminogruppe substituiert sind, geben Dihydronaphthacridinderivate; *β*-Naphthylaminderivate mit freier p-Stelle u. *α*-Naphthylaminverbb. nicht krystallisierende Kondensationsprodd., in denen Dinaphthylmethanderivate vorzuliegen scheinen. — Bei der Einw. von HNO_2 auf p-Tolyl-*β*-naphthylamin entsteht statt des erwarteten 1,2-Naphthotolazins eine Verb. $C_{17}H_{13}N$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. — Gibt man zu einer h. alkoh. Lsg. von p-Tolyl-*β*-naphthylamin etwas konz. HCl u. dann Formaldehyd, so scheidet sich das *2'-Methyl-1,2-dihydrophenonaphthacridin* (s. nebenstehende Formel) ab, das abweichend von den Angaben von ULLMANN und NAEF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 905; C. **1900**. I. 979: F. 190 bis 193°) bei 211° schm. Es besitzt keine basischen Eigenschaften, wird in A. durch HCl und Nitrit, sowie beim Kochen mit Acetanhydrid zum Methylphenonaphthacridin oxydiert, das sich auch in der alkoh. Mutterlauge der Dihydroverb. vorfindet. — p-Anisidyl-*β*-naphthylamin gibt in A. mit Formaldehyd in Ggw. von

$$C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{CH_2}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$$

konz. HCl das *2'-Methoxy-1,2-dihydrophenonaphthacridin*, $C_{18}H_{15}ON$; Krystalle aus Bzl.; F. 260°; unl. in Lg., Ä., A., wl. in Aceton, Amylalkohol, k. Bzl. u. k. Toluol; besitzt keine basischen Eigenschaften. — Bei der Kondensation von Phenyl-β-naphthylamin mit Formaldehyd unter den gleichen Bedingungen entsteht eine *Verb.* $C_{33}H_{26}N_2$, die unscharf bei 80° schm., sich in A. und Lg. wenig, in Aceton und Bzl. leicht löst und basische Eigenschaften besitzt; es scheint in ihr ein Diphenyldiaminodinaphthylamin vorzuliegen. — Bei der Kondensation des p-Tolyl-α-naphhylamins mit Formaldehyd wird eine wenig krystallisationsfähige *Verb.* $C_{35}H_{30}N_2$, vielleicht ein Methanderivat, erhalten, die mit blauer Fluorescenz in Bzl., Aceton und Ä. ll., in A. und Lg. wl. ist. — Trägt man in eine mit konz. H_2SO_4 versetzte, h., alkoh. Lsg. von p-Tolyl-β-naphthylamin eine konz. wss. Lsg. von $NaNO_2$ ein, so erhält man die *Verb.* $C_{17}H_{13}N$; blaßrote Nadeln aus Bzl. durch A. gefällt, F. 223 bis 224°, ll. in Bzl. mit blauer Fluorescenz; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von W. gelb und scheidet dann gelbe Flocken ab. Die Verb. gibt beim Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. ein krystallinisches Hydrochlorid, das mit wss. HCl nicht erhalten wird, besitzt also nur schwach basische Eigenschaften. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{15}ON$, durch Kochen mit Acetylchlorid erhalten. Farblose Nadeln aus A., F. 231—232°; ll. in Bzl. und Eg., wl. in Lg., Ä. und k. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 859—65. 9/3. [21/2.] Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Farbentechnik d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Thomas Tickle, *Die Morphinprobe. Eine Extraktionsmethode.* Vf. bespricht eingehend die Gewinnung von *Morphin* aus Lsg. durch Extraktion mit *Kresol*. Für die Einzelheiten der Methode sei auf das Original verwiesen und hier nur noch einige Zahlen mitgeteilt, die angeben, wieviel % des Gesamtalkaloids einer alkal. gemachten, wss. Lsg. des Morphins durch verschiedene Lösungsmittel entzogen werden. Aus 100 ccm mit 0,1 g Morphin durch 30 ccm Äthylacetat 9,1, Amylalkohol 31,6, Phenol 37,0, o-Kresol 39,2, m-Kresol 40,2, p-Kresol 35,2. Aus einer Lsg. mit 5 g Alkaloid im Liter durch ein gleiches Volumen Äthylacetat 82%, Amylalkohol 87,2, Phenol 69,2, o-Kresol 66,8, p-Kresol 68,8, m-Kresol 84,8, 1 Tl. Phenol und 2 Tle. Amylalkohol 88,0, 2 Tle. Phenol und 1 Tl. Amylalkohol 99,0, je 1 Tl. Phenol und Campher 89,0, Kreosot 91,0, Eugenol 32,0, Nelkenöl 71,0, Cassiaöl 33,0, je 1 Tl. Phenol u. Bzl. 68,0, je 1 Tl. Phenol u. Chlf. 65,0, je 1 Tl. Kresol und Ä. 49,0, dagegen extrahierten unter denselben Bedingungen je 20 ccm Chlf. 0,0075 g, CCl_4 0,0006, Bzl. Spuren, Nitrobenzol 0,03 u. Benzaldehyd 0,006 g. (Pharmaceutical Journal [4] **24**. 162—64. 16/2. [12/2.*].) LEIMBACH.

E. Léger, *Über einige Derivate des Hordenins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 108; **143**. 234. 916; C. **1906**. I. 565; II. 889; **1907**. I. 483.) Salze: Neutrales Tartrat, $(C_{10}H_{15}ON)_2\cdot C_4H_6O_6$, Nadeln aus 95%ig. A., ll. in W. Saures Tartrat, $C_{10}H_{15}ON\cdot C_4H_6O_6$, Nadeln aus 85%ig. A., in W. etwas schwerer l., als das neutrale Salz. — Alkylderivate: *Chlormethylat*, $C_{10}H_{15}ON\cdot CH_3Cl$, Nadeln aus Holzgeist, ll. in W., wl. in k. Holzgeist. *Chloräthylat*, $C_{10}H_{15}ON\cdot C_2H_5Cl$, Prismen aus absol. A., ll. in W., wl. in k. A. *Bromäthylat*, $C_{10}H_{15}ON\cdot C_2H_5Br$, quadratische Tafeln aus 90%ig. A., ll. in W., wl. in A. *Jodäthylat*, $C_{10}H_{15}ON\cdot C_2H_5J$, prismatische Nadeln aus W., ll. in h. W., wl. in k. W. — Ester: Die aus Hordenin u. den Säurechloriden in Ggw. von Pyridin entstehenden Ester sind in den meisten organischen Lösungsmitteln derart ll., daß es oft unmöglich ist, die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen. Die Salze dieser Ester krystallisieren dagegen gut. Chlorhydrat des *Benzoylhordenins*, $C_{10}H_{14}(C_7H_5O)ON\cdot HCl$, Nadeln aus 95%ig. A., ll. in W., sehr viel schwerer in A. Bromhydrat, $C_{10}H_{14}(C_7H_5O)ON\cdot HBr$, rechteckige Blättchen aus 95%ig. A., wl. in k., leichter in h. W. u. h. absol. A.; die

wss. Lsg. schäumt beim Schütteln. *Cinnamylhordenin*, $C_{10}H_{14}(C_9H_7O)ON$, Nadeln aus 60%ig. A., F. 55,8° (korr.), nimmt rasch einen Geruch nach bitteren Mandeln an. Nitrat, swl. Krystallpulver. Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}(C_9H_7O)ON \cdot HCl + H_2O$, prismatische Nadeln aus 90%igem A., ll. in W. Chlorhydrat des *Anisylhordenins*, $C_{10}H_{14}(C_8H_7O_2)ON \cdot HCl + H_2O$, große verwitternde Tafeln aus W., deren wss. Lsg. beim Schütteln schäumt.

Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Hordenin in methylalkoh. Lsg. entsteht ein nicht krystallisierbarer Körper, in dem wahrscheinlich ein Additionsprod., das Hordeninsulfomethylat, vorliegt, da in der wss. Lsg. des Reaktionsprod. durch NaJ ein Nd. von Hordeninjodmethylat erzeugt wird. — *Methylhordeninjodmethylat*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_3J$, aus Hordeninjodmethylat u. Methylsulfat in Ggw. von NaOH, Nadeln aus W., die 1,5 Mol. Krystallwasser enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 208—10. [28/1.*].) DÜSTERBEHN.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen.* XXIII. Abhandlung. *Zur Konstitution der s-Dihydrotetrazine (Isodihydrotetrazine).* Vf. wendet sich gegen BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2618; C. **1906**. II. 1440), der für das *s-Dihydrotetrazin* die Konstitution als *N-Aminotriazol* annimmt. Die von BÜLOW angeführten Tatsachen sind nach Vf. nicht beweisend, da einmal die Bildungsmöglichkeit einer Diacetylverb. nicht ausgeschlossen ist, ferner Reduktionsverss. noch nicht gemacht worden sind und auch die Formel des Aldehydkondensationsprod., wie sie Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 826; C. **1906**. I. 1174) gegeben, kaum so auffallend ist, wenn man sie mit den Aldehydkondensationsprodd. des Methylhydrazins (HARRIES und HAGA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 62), des Äthylendihydrazins (Vf., J. f. pr. Chem. [2] **67**. 143; C. **1903**. I. 865) u. des 2,3-Naphthylendihydrazins (FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 269; C. **1905**. I. 518) vergleicht. Jedenfalls ist die Frage nach der Konstitution der bei der Umlagerung der v-Dihydrotetrazine entstehenden Verbb. entgegen BÜLOW noch als eine offene zu betrachten. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 94—98. 31/1. 1907. [10/12. 1906.] Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Louis Hugounenq u. **Albert Morel**, *Beiträge zum Studium der Konstitution der Eiweißkörper; Untersuchungen über die wahre Natur der Glucoproteine und Leuceine von Schützenberger.* Hydrolyse von *Ovalbumin* mit Bariumhydroxyd bei 100° ergab in %: Alanin 8,4, Leucin 15,2, Prolin 1,1, Lysin 0,27, Ornithin 0,08, Phenylalanin 5,2, Asparaginsäure 1,7, Glutaminsäure 3,5, Tyrosin 0,99. — Ferner vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1426; C. **1906**. II. 257. (Bull. Soc. Chim. Paris [4] **1**. 154—65. 20/2. Lyon. Inst. chimique de l'Univ. Faculté de médecine.) RONA.

Peter Rona und **Leonor Michaelis**, *Beitrag zur Frage nach der kolloidalen Natur von Albumosenlösungen.* Durch Mastixfällung eines Albumosengemisches (vergl. S. 356), das aus höheren und niederen Albumosen besteht, wird dieses in eine gefällte und eine nicht gefällte Fraktion geteilt. Wie die Unterss. zeigen, betrifft diese Teilung nicht etwa beliebige, wechselnde Anteile des ursprünglichen Peptongemisches, sondern es wird immer ein konstanter Anteil der Albumosen mit Mastix gefällt. Der Grund dafür ist wohl in der kolloidalen Beschaffenheit des betreffenden Anteiles zu suchen. Alle durch Mastix fällbaren Albumosen sind aussalzbar, aber nicht alle aussalzbaren Albumosen durch Mastix fällbar; die Aussalzbarkeit deckt sich keineswegs mit der kolloidalen Beschaffenheit. (Biochem. Ztschr. **3**. 109—15. 31/1. 1907. [24/12. 1906.] Berlin. Chem. u. bakt. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Physiologische Chemie.

L. Guignard, *Über das Vorkommen einer Cyanwasserstoffsäureverbindung bei den Passifloren.* Vf. gibt im nachfolgenden den von ihm ermittelten Blausäuregehalt einer ganzen Anzahl von Passifloren in °/₀ an: *Passiflora coerulea L.* Blätter Juli 1905 0,048, Nov. 1905 0,047, Knospen 0,013, vollständig geöffnete Blüten 0,002, Wurzeln 0,054. *P. adenopoda D. C.*, Blätter 0,051, *P. racemosa Brot.*, Blätter 0,031, Wurzeln 0,032, *P. tuberosa L.*, Blätter 0,029, ebenso Blätter von *P. actinia Hook.* 0,012 bis 0,021, *P. quadrangularis L.* 0,009—0,020, *P. maculata Scanag.* 0,014, *P. foetida L.* 0,009, *P. laurifolia L.* 0,006, *P. alata Dryand.* 0,006, *P. edulis Sims.* 0,004, *Tasconia Van Volxemii Hook.* 0,064, *Modecca Wightiana Wall.* 0,011, *Ophiocaulon gummifer Harv.* 0,004. Die Wurzel der Passifloren ist ziemlich reich an Blausäure. Dagegen scheint das Fruchtfleisch blausäurefrei zu sein. Bei den Samen zeigen sich bemerkenswerte Unterschiede. Mit 10 g Samen aus P. edulis, P. foetida, P. tuberosa etc. bekam Vf. kaum eine Spur Berlinerblau, während die Samen von P. coerulea 0,020—0,045°/₀ HCN enthielten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **13**. 603—5. Nov. 1906.) LEIMBACH.

Wyndham R. Dunstan u. Thomas A. Henry, *Über die Bildung der Cyanwasserstoffsäure in den Pflanzen.* Vff. bestreiten die Richtigkeit der Beobachtungen von KOHN-ABREST, welcher feststellte, daß (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 182; C. **1906**. II. 689) die Javabohnen mehrere HCN abspaltende Glucoside enthalten, u. daß bei der Spaltung des Phaseolunatins durch verd. SS. oder das in den Bohnen enthaltene Enzym neben Glucose u. HCN kein Aceton entsteht. Bei einer Wiederholung der Verss. von KOHN-ABREST haben Vff. aus Javabohnen nur eine einzige krystallinische Substanz, das *Phaseolunatin*, isolieren können. Auch vermochten die Vff. mit Leichtigkeit die Ggw. von Aceton unter den Spaltungsprodd des Phaseolunatins nachzuweisen. Neuerdings haben Vff. in Gemeinschaft mit S. J. Auld festgestellt, daß die Javabohnen außer Emulsin noch 2 andere glucosidspaltende Substanzen enthalten, von denen die eine dem Emulsin, die andere der Maltase ähnlich ist. Letztere spaltet das Phaseolunatin in Glucose, Aceton u. HCN. Dadurch ist endgültig bewiesen, daß das Phaseolunatin der α-Glucoseäther des Acetoncyanhydrins ist. (Ann. Chim. Phys. **10**. 118—25. Jan.) DÜSTERBEHN.

Tunmann, *Zur Kenntnis des Faulbaums und seiner Glucoside.* Die Intensität der Kalkwasser-Rk. ist am größten bei länger gelagerten Rinden und bei solchen, welche ihrem anatomischen Bau zufolge von älteren Ästen u. Stämmen herrühren. In frischen Rinden entsteht durch die gebräuchlichen Alkalien absolut keine Rk. Während bei Sommerrinden erst nach 2 Monate langem Lagern eine Rotfärbung durch Alkalien hervorgerufen wurde, trat dieselbe bei Winterrinden schon nach 3 Wochen ein. Zur Zeit ihrer Ernte (April bis Juni) ist die Rinde am gehaltreichsten. Die Glucoside kommen auch in den Knospen, u. zwar am reichlichsten in dem meristematischen Gewebe vor. Die Februarknospen enthalten noch einmal so viel Glucosid, als die Oktoberknospen. Bei den im Faulbaum präformierten Substanzen, welche beim Lagern die Anthraglucoside liefern, dürfte es sich um ausnutzbare Prodd. der Zelltätigkeit und wichtige Reserve- u. Baustoffe handeln. Die Rinde von Prunus Padus läßt sich in Verwechslungsfällen leicht durch die Vanillin-Salzsäurerk. nachweisen. (Pharm. Zentr.-H. **48**. 99—103. 7/2.) DÜSTERBEHN.

M. Hanriot, *Über die Giftigkeit bestimmter Stoffe der Tephrosia Vogelii (Leguminosen).* Das *Tephrosin* (vergl. S. 646) ist ein spezifisches Fischgift und wirkt

bereits in Konzentrationen von 1 : 50000000 tödlich. Viel weniger (und vielleicht nur infolge der Verunreinigung mit Tephrosin) giftig sind das Tephrosal und der „gelbe Körper“. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 498—500. [4/3.*].) Rona.

Allan Malin-Punkalaidun, *Untersuchung von reifen und unreifen Mohnkapseln auf den Gehalt an Alkaloiden.* Die unreifen, nicht geritzten Kapseln wurden am 12. u. 16. August, die reifen, nicht geritzten Kapseln am 17. Sept. 1905 gesammelt. Die zerkleinerten, vorher von den Samen befreiten Kapseln wurden mit weinsäurehaltigem A. ausgezogen und die nach dem Abdestillieren des A. erhaltenen wss. Lsgg. der weinsauren Alkaloide nach Stas-Otto auf Narkotin, Kodein u. Morphin geprüft. Die unreifen Kapseln, Ernte I., enthielten 0,050 % Morphin und 0,0113 % Narkotin + Kodein, die unreifen Kapseln, Ernte II., 0,020 % Morphin u. 0,0116 % Narkotin + Kodein, die reifen Kapseln 0,018 % Morphin u. 0,0280 % Narkotin + Kodein. Auch die völlig reifen Mohnkapseln enthalten also noch ziemlich erhebliche Mengen von Alkaloid. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 60—61. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

H. Thoms, *Über Mohnbau und Opiumgewinnung.* Vf. berichtet ausführlich über die von ihm in Dahlem in den Jahren 1905 und 1906 in dieser Richtung unternommenen Versuche. Zur Aussaat wurde benutzt: 1. Smyrna-Samen „Noires“, 2. Smyrna-Samen „Bigarrés“, 3. Teheran-Samen „Schah-Abdulasim“, 4. Teheran-Samen „Veramine“, 5. Teheran-Samen „Schariar“, 6. blausamiger deutscher Mohn, 7. weißsamiger deutscher Mohn. Bezüglich der Rentabilität der Opiumgewinnung ergibt sich, wenn man in allein richtiger Weise nur die Arbeitslöhne, die für das Anritzen der Mohnkapseln und das Abnehmen des Opiums erforderlich sind, zu Grunde legt, daß die Gewinnung von Opium in Deutschland nicht rentabel ist. Die Erzielung von 1 kg völlig trocknen Opiums erfordert im Minimum 283 Arbeitsstunden, eine Arbeitsstunde zu 20 Pfg. gerechnet. In dem gewonnenen Opium wurde ermittelt das Petrolätherextrakt, der Gehalt an W., Asche, Morphin, Kodein u. Narkotin. Zur Morphinbest. diente eine Modifikation der Helfenberger Methode, zur Kodein- und Narkotinbest. das Verf. von Van der Wielen, welches, wie diesbezügliche Verss. lehrten, mit dem Casparischen genügend genau übereinstimmende Resultate liefert. Die Ergebnisse der verschiedenen Bestst. waren, auf wasserfreies Opium berechnet, folgende:

Mohn-, bezw. Opiumsorte	Wassergehalt des exsiccatortrocknen Opiums	Asche	CaO	P_2O_5	Petroläther-extrakt	Morphin gewichts-analytisch	Morphin titrimetrisch	Narkotin	Kodein gewichts-analytisch	Kodein titrimetrisch
1905 1.	5,600	—	—	—	—	—	10,70	—	—	—
2.	4,840	—	—	—	—	—	10,80	—	—	—
3.	4,500	—	—	—	—	—	9,20	—	—	—
4.	4,300	—	—	—	—	—	8,46	—	—	—
5.	4,300	—	—	—	—	—	8,93	—	—	—
6.	5,840	—	—	—	—	—	10,59	—	2,20	1,90
7.	5,600	—	—	—	—	—	10,87	—	1,27	0,88
1906 1.	4,025	3,240	0,360	0,245	16,30	13,94	13,40	4,06	—	1,13
6	3,710	3,350	0,373	0,261	18,07	11,12	11,12	1,32	—	1,43
7.	4,490	3,212	0,348	0,253	15,71	10,84	10,84	1,90	—	1,59

(Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 4—60. [10/1.*] Berlin. Pharm. Inst. der Univ.)
Düsterbehn.

A. Goris und **J. Ducher**, *Über die Entstehungsweise des ätherischen Oles in den Wurzeln von Primula officinalis Jacq.* Vff. haben experimentell nachgewiesen, daß der sogen. Primulacampher in den Wurzeln von Primula officinalis nicht präexistiert, sondern erst durch die Einw. eines Enzyms, welches mit Emulsin nicht identisch ist, auf die Muttersubstanz des *Primulacamphers* gebildet wird. Das betreffende Enzym findet sich ebenfalls in der Wurzel von Anagallis arvensis L. und einer Reihe anderer Primulaceen. Der Nachweis von Methylsalicylat nach dem Verf. von BOURQUELOT gelang nicht, da der Primulacampher analoge Rkk. gibt, wie die Salicylsäure. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **13**. 536—39. Oktober 1906. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Richard Weil, *Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln als Produkt bakterieller Einwirkung.* Vf. ist bei seinen Unterss. über diese Frage (Arch. f. Hyg. **38**; Pharm. Zeitung **45**. 901; C. **1901**. I. 50) zu dem Resultat gelangt, daß das Solanin in den Kartoffeln als das Prod. der Tätigkeit bestimmter Bakterien entsteht. WINTGEN (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **12**. 113; Arch. d. Pharm. **244**. 360; C. **1906**. II. 963. 1571) konnte die Solaninbildung auf Kartoffelnährböden durch Bakterien nicht bestätigen. Vf. führt die Mißerfolge WINTGENs auf die Anwendung einer unbrauchbaren Methode zurück, die er infolge ihrer Mängel kurz nach dem Beginn seiner Verss. wieder verlassen hatte, und setzt dies eingehend auseinander. Die WINTGENschen Angaben bestätigen aber die vom Vf. festgelegte Tatsache, daß in solaninhaltigen Nährmedien Milligramme „neugebildeten Solanins" sich nicht ermitteln lassen. Vf. begründet die Ursachen der Mißerfolge, welche WINTGEN bei Nachprüfung seiner Verss. hatte, und beweist, daß in dem bei seinen Unterss. verwendeten Kartoffelwasser kein Solanin enthalten sein konnte, und daß auch die anderen Einwände gegen die Methode belanglos sind. (Arch. der Pharm. **245**. 70—77. 23/2. 1907. [6/12. 1906.] Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

Hans Aron, *Über die Lichtabsorption und den Eisengehalt des Blutfarbstoffs.* Die niedrigen Werte, die MÜLLER u. Vf. für das Verhältnis der Lichtextinktionskoeffizienten ε'/ε häufig gefunden haben [vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1906**. Suppl. 109; C. **1906**. II. 1878] sind, wie die Unterss. des Vfs. zeigen, auf die Ggw. von Methämoglobin zurückzuführen. Höchstwahrscheinlich ist nicht nur im frisch entnommenen, sondern auch in dem im Körper kreisenden Blut neben Hämoglobin und Oxyhämoglobin ein mehr oder minder großer Anteil Methämoglobin vorhanden. Die im Blute vorkommenden, resp. nach O-Mangel oder O-Zehrung entstehenden reduzierenden Substanzen vermögen, bei reichlicher Anwesenheit, Methämoglobin durch Reduktion zu Hämoglobin (das dann zu Oxyhämoglobin oxydiert wird) aus dem Blute zu entfernen. Ähnlich vollzieht sich die Umwandlung des Methämoglobins auch bei gewissen Vergiftungen. — Eisengehalt und spektrophotometrisch gemessener Farbstoffgehalt gehen unter gleichen äußeren Bedingunngen (Tierart, Ernährung, Alter) parallel, der Eisengehalt des normalen Blutfarbstoffs stellt demnach unter diesen Bedingungen eine konstante Größe dar. Bei Regeneration von Blutfarbstoff nach größeren Blutverlusten enthält hingegen das Blut auf die gleiche spektrophotometrisch gemessene Farbstoffmenge bezogen weniger Eisen, was dafür spricht, daß sich bei der Regeneration ein eisenärmerer Farbstoff gebildet hat. (Biochem. Ztschr. **3**. 1—25. 31/1. 1907. [8/12. 1906.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der K. Landwirtsch. Hochsch.) RONA.

Fr. Kutscher und **Al. Lohmann**, *Das Vorkommen von Pyridinmethylchlorid im menschlichen Harn und seine Beziehungen zu den Genußmitteln Tabak und Kaffee.* Als Quelle des von den Vff. im normalen Menschenharn aufgefundenen

Pyridinmethylchlorids (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 81; C. **1906**. II. 1444) nehmen Vff. Tabak und Kaffee an; beide Stoffe enthalten Pyridin. Per os zugeführtes Pyridin wird bei Hunden nach den Unterss. von W. His (Arch. f. exp. Phathol. u Pharmak. **22**. 253) in die Methylpyridilammoniumbase umgewandelt und in dieser Form mit dem Harn ausgeschieden. — In normalem Hunde- u. Katzenharn konnte kein Pyridinmethylchlorid aufgefunden werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **13**. 177—79. 15/2. 1907. [24/12. 1906.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) Rona.

C. Delezenne, *Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Wandungen auf die Aktivierung des Pankreassaftes durch die Calciumsalze.* Eine paraffinierte (oder mit Wachs überzogene) Wandung übt einen hemmenden Einfluß auf die B. des Trypsins durch Calciumsalze aus (vgl. S. 979), sie modifiziert aber in keiner Weise die verdauenden Eigenschaften des bereits gebildeten Ferments. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 506—8. [4/3.*].) Rona.

B. Schöndorff und **C. Victorow**, *Über den Einfluß des Alkohols auf hydrolysierende Enzyme.* Wie die Unterss. zeigen, ist die Seegensche Behauptung, daß in den unter A. aufbewahrten Lebern das Glykogen verschwindet (Stzber. Akad. Wiss. Wien **111**. Abt. 3. 297; Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Engelmann] Physiol. Abt. **1903**. 425; C. **1904**. I. 195) in allen Teilen unrichtig: der Glykogengehalt bleibt unverändert, wenn die Leber fein zerkleinert, sofort mit A. innig verrieben und unter mindestens 2 Vol. A. 96% bei mittlerer Temperatur aufbewahrt wird. Dasselbe gilt auch für die Muskeln. Das diastatische Ferment in Leber u. Muskel wird durch A. nur gelähmt, nicht getötet. Starke Abkühlung auf —21° schädigt auch bei längerer Einw. bis zu 5 Tagen das diastatische Ferment der Organe nicht, auch wenn gleichzeitig die Organe unter A. aufbewahrt werden, sondern seine Wirksamkeit wird nur während der Dauer der Einw. der Kälte aufgehoben. Hört die Einwirkung der Kälte und des Alkohols auf, so beginnt wieder die Tätigkeit des Ferments. Sowohl im Ochsen- wie im Hundemuskel findet bei Liegenlassen an der Luft bei Zimmertemperatur eine ziemlich bedeutende Abnahme des Glykogens statt; bei Ochsenmuskel nach 1 Stunde und 25 Minuten eine Abnahme von 32,7%, bei Hundemuskel nach 45 Min. eine solche von 16,9%. (Pflügers Arch. **116**. 495—516. 7/3. Bonn. Physiol. Lab.) Rona.

Leon Asher u. **R. Rosenfeld**, *Beiträge zur Physiologie der Drüse.* 8. Mitteilung. *Über die physikalisch-chemischen Bindungsverhältnisse verschiedener Stoffe im Blute.* Als Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden hervorzuheben. Das NaCl kommt im Blutserum frei gel. vor. Blutserum läßt sich durch Diffusion sowohl gegen W. wie auch gegen NaCl-armes Blut seines NaCl-Gehaltes berauben. Blut eines hungernden Tieres gegen Blut eines gut gefütterten Tieres diffundiert, ergibt keine Anhaltspunkte dafür, daß im Hungerblute das NaCl etwas fester gebunden sei. — Blut von normalem Zuckergehalt läßt sich durch Diffusion gegen zuckerfreies Blut von sonst gleicher Zus. seines Zuckergehaltes berauben. Der osmotische Druck des gel. Zuckers stellt hierbei die einzig in Betracht kommende Triebkraft dar. Der normale Blutzucker ist also in einem frei gelösten Zustande im Blute. (Biochem. Ztschr. **3**. 335—58. 31/1. 1907. [28/12. 1906.] Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

H. W. Wiley, unter Mitwirkung von **M. D. Bigelow** u. anderen, *Einfluß von Konservierungsmitteln und künstlichen Farbstoffen auf die Verdauung und Gesundheit. II. Salicylsäure und Salicylate.* (Forts. zu C. **1905**. I. 1037.) Nach ausführlicher Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie nach Darlegung der verschieden-

sten Methoden zum Nachweis der Salicylsäure im Harn, im Blute, in den Faeces und der Feststellung der Veränderungen des Stoffwechsels nach der Einnahme von Salicylsäure und Natriumsalicylat bespricht Vf. in einem besonderen Kapitel die Resultate. Dieselben lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die Beurteilung der Salicylsäure als Konservierungsmittel in bezug auf ihre schädliche Wrkg. auf den tierischen Organismus bisher nicht völlig zutreffend war. Die Salicylsäure und ihre Salze sind im gewöhnlichen Sinne nicht als „Gifte" aufzufassen. Sie üben aber auf die Verdauungsvorgänge einen Reiz aus, der bei fortgesetzter Einnahme der Verbb. hemmend auf dieselben einwirkt und den Stoffwechsel stört, wobei das Körpergewicht abnimmt. Auch ließen sich Schädigungen der Nieren beim längeren Gebrauche feststellen. Der Zusatz von Salicylsäure und Natriumsalicylat zu Nahrungsmitteln ist deshalb nach jeder Richtung hin zu tadeln u. schädigt den Konsumenten, der die Gefahr nicht beurteilen kann. (U. S. Depart. of Agrc. Bur. of Chemistry. Bull. Nr. 84. Teil II. 479—759. 2/1. 1907. [28/4. 1906.] Washington.)
PROSKAUER.

Ed. Aronsohn, *Kritische Untersuchungen zur Lehre vom erhöhten Eiweißstoffwechsel.* Die Erhöhung des Eiweißstoffwechsels ist abhängig von Nerven- und Fermentwrkgg.; die Annahme eines toxischen Eiweißzerfalles ist unbegründet. Eine Erhöhung des Eiweißstoffwechsels kommt nur vor bei Verarmung von Körperzellen an Kohlehydraten u. Fett, bei Fieber u. exzessiven Nervenerregungen, bei Kachexie. Vf. erläutert noch die Erhöhung, bezw. Erniedrigung des N-Stoffwechsels bei Krebs, BASEDOWscher Krankheit, perniciöser Anämie, bei Phthise, Phosphor-, As-, Chlf.-, Pyridin- u. Phloretinvergiftungen, bei Blutentziehung, Dyspnoe, Muskelarbeit und Wärmestauung. (Z. f. klin. Med. 61. 153—95. Ems-Nizza.) PROSKAUER.

Kj. Otto af Klercker, *Beitrag zur Kenntnis des Kreatins und Kreatinins im Stoffwechsel des Menschen.* Werden *Kreatin* und *Kreatinin* dem Organismus zugeführt, so können beide teilweise in unveränderter Form durch die Nieren ausgeschieden werden. Eine Umwandlung des einen Körpers in den anderen kommt dagegen im Organismus nicht zustande. — Das Kreatinin geht leichter und in größerem Umfange in den Harn über. Da exogenes Kreatin im Organismus nicht in Kreatinin verwandelt wird und Kreatinin in der üblichen Nahrung nur in sehr geringen Mengen vorkommt, muß das Harnkreatinin immer endogen im Organismus selbst, aus einer noch nicht bekannten Vorstufe entstanden sein. Ein Zusammenhang mit dem Kreatin der Muskulatur ist nicht bewiesen u. auch nicht sehr wahrscheinlich. In Übereinstimmung mit FOLIN glaubt Vf., daß das Kreatin durch einen vom gewöhnlichen Eiweißumsatz gesonderten Metabolismus gebildet wird. (Biochem. Ztschr. 3. 45—87. 31/1. 1907. [19/12. 1906.] Lund. Med.-chem. Lab. der Univ.)
RONA.

Adolf Bickel, *Über den Einfluß des Morphiums und Opiums auf die Magen- und Pankreassaftsekretion.* (*Nach gemeinschaftlich mit* **L. Pincussohn** *angestellten Versuchen.*) Verss. an 2 Hunden mit permanenter Fistel des Pankreasausführungsganges ergaben, daß das Morphium nach subcutaner Injektion gleichsinnig auf Magen- und Pankreassaftsekretion wirkt, indem zuerst eine Hemmung, dann eine Steigerung der Sekretion stattfindet. Einfluß des Opiums auf Magen- u. Pankreassaftsekretion ist nicht gleichsinnig: die Magensaftbildung wird davon angeregt, die Pankreassaftsekretion definitiv gelähmt. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 217—23. 28/2.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Pringsheim, *Über die Stickstoffernährung der Hefe. (Ein Beitrag zur Physiologie der Hefe).* 1. Die Stickstoffquellen der Hefe und der Einfluß ihrer chemischen Konstitution auf die Gärfähigkeit. Bereits S. 417 referiert. — 2. Der Einfluß der Stickstoffernährung der Hefe auf die Gärwirkung, den Vermehrungsgrad u. den Stickstoffumsatz während der Gärung. Die einschlägigen Arbeiten früherer Autoren werden einer eingehenden Kritik unterzogen. Die Ergebnisse der eigenen Verss., die in zahlreichen Tabellen wiedergegeben werden, sind folgende: Die Gärwrkg. wachsender Hefe steigt bei Pepton als Stickstoffquelle mit wachsender Stickstoffkonzentration. Bei Leucin, Asparagin u. $(NH_4)_2SO_4$ verringert sich die Gärwrkg. mit steigender Stickstoffkonzentration der Nährlsg. von einem Minimum der Stickstoffgabe an, welches offenbar zur Ernährung der Zellen nicht mehr ausreicht; dieses Minimum liegt bei allen drei Stickstoffquellen um 0,008% Stickstoff in 15%ig., mit den üblichen anorganischen Nährsalzen versetzter Zuckerlsg. bei 23°. Die Gärungsenergie der verschiedenen Hefen fällt von der Logos- zur Wein- und weiter zur Frohberghefe ab. Der schnellste Gärverlauf bei geringster Stickstoffgabe wird beim Asparagin, nicht beim Pepton erzielt, da dieses bei der Optimalgabe von 0,008% N_2 für Asparagin etc. verhältnismäßig wenig günstig wirkt. Die Kombination verschiedener Stickstoffquellen ist vorteilhaft. Leucin wirkt mit steigender Konzentration hemmend auf die Gärwrkg. der Acetondauerhefe (S. 128). — Nur beim Pepton besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Stickstoffgabe und Zellenzahl. Für die anderen drei verwendeten Stickstoffquellen existiert auch für die Zellenbildung, genau wie für die Gärwrkg. ein Maximum der Stickstoffkonzentration, welches jedoch nicht bei 0,008%, sondern bei 0,032% Stickstoffgehalt der Nährlsg. liegt.

Der Stickstoffgehalt der Hefenernte aus minimaler Aussaat ist von der Stickstoffkonzentration der Lsg. ziemlich unabhängig; dagegen nimmt der Stickstoffverbrauch der Hefe während der Gärung, wie bei Darbietung des Stickstoffs in Form von Ammoniumsalzen leicht nachgewiesen werden kann, mit wachsendem Stickstoffgehalt der Nährlsg. zu. Das findet seine Erklärung in dem Austritt von Stickstoff aus der Hefe während der Gärung, der den Stickstoffgehalt der Hefenernte um das Fünffache übertreffen kann. Zwischen Stickstoffverbrauch u. Gärwrkg. besteht kein Zusammenhang. In einer stickstoffhaltigen Nährlsg. ist die Gärung dauernd von einem Stickstoffumsatz begleitet.

Bei Aussaatmengen, welche Wachstum ausschließen, ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Stickstoffumsatz und -gehalt der Hefe wachsen mit steigender Stickstoffkonzentration der Nährlsg. Der Erntestickstoff kann größer oder kleiner als der der Aussaat sein, je nachdem man stickstoffarme oder -reiche Hefe verwendet. In reinen Zuckerlsgg. ist der Stickstoffaustritt aus der Hefe, bevor Hefeerschöpfung eintritt, nur gering. Der Stoffwechsel der Hefe steht zwischen dem der höheren Pflanzen und Tiere; sie ist imstande, einerseits ihre Energie lediglich aus dem Zerfall der Kohlenstoffnahrung zu beziehen, kann sich andererseits aber auch den Abbau der Stickstoffquelle zu Nutze machen. — Ein Gehalt von 25% Zucker ist für Zellvermehrung in Würze am günstigsten. — Lüftung fördert die Gärung erheblich.

3. Der Einfluß der Stickstoffernährung auf die B. der Nebenprodd., speziell des Fuselöles, bei der alkoh. Gärung. Durch eine Kritik früherer Arbeiten wird dargetan, daß die Fuselölbildung nicht auf Bakterientätigkeit (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 15. 300; C. **1906**. I. 68), sondern der Ansicht von

EHRLICH (Z. f. Zuck.-Ind. 55. 539; C. 1905. II. 156) entsprechend auf den Zerfall von Eiweißstoffen, bezw. die Spaltung von Aminosäuren durch die Wrkg. der Hefe zurückzuführen ist. Die Frage des Einflusses der Stickstoffernährung auf die Menge des durch die Hefe während der Gärung gebildeten Fuselöls wird auf zwei Weisen geprüft, indem einerseits die Umwandlung fertig gebildeter, andererseits die Spaltung während der Gärung aus der Hefe austretender Aminosäuren untersucht wird. Zur Best. des Fuselöles diente die von BECKMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 1057; C. 1902. I. 230) angegebene Methode, welche genügend zuverlässige Resultate gibt.

Bei aus minimaler Einsaat heranwachsender Hefe nimmt mit steigendem Leucingehalt der Lsg. die Amylalkoholbildung bis zu einem Maximum, welches in 15%ig. Zuckerlsg. für Logoshefe bei 0,152% Leucingehalt liegt, zu. Stickstoffarme Preßhefe, in großer Menge angewandt, steigert die Fuselölbildung über die bei minimaler Aussaat gewonnene hinaus; stickstoffreiche Hefe in großer Aussaat zeigt diese Steigerung nicht. Die Fuselölbildung aus ursprünglich vorhandener Aminosäure ist im ersten Stadium der Gärung am größten; daher kann man durch verhältnismäßig große Leucin- und geringe Zuckergabe die Amylalkoholprozente des gewonnenen A. steigern, in einem Falle bis auf 7%. Aus dem Verhältnis zwischen der Menge des gebildeten Fuselöls und dem ursprünglichen Gehalt der Lsg. an racem. Leucin ergibt sich, daß bei geringer Leucingabe nicht nur die natürliche optische Antipode, sondern die ganze Leucinmenge angegriffen werden kann (vgl. EHRLICH, Biochem. Ztschr. 1. 8; C. 1906. II. 501); die entstandene Menge des Amylalkohols kann sogar die aus der Leucingabe berechnete übersteigen, offenbar weil eine wiederholte Ausnutzung der während der Gärung aus der Hefe austretenden stickstoffhaltigen Prodd. stattfindet. Die im Fuselöl umgesetzte Leucinmenge steigt mit wachsender Zuckerkonzentration.

Wenig anders als das synthetische verhält sich das Leucin aus Melasserückständen, indem auch in diesem Falle der Fuselölgehalt des entstandenen A. mit steigendem Leucingehalt der Gärflüssigkeit (angewandt wurden bis zu 1,2% eines unreinen Präparates) wächst.

In Abwesenheit von Fuselöl gebenden Aminosäuren, aber in Ggw. von Pepton, Asparagin oder $(NH_4)_2SO_4$ wachsende und gärende Hefe erzeugt nie soviel Fuselöl wie bei Vorhandensein dieser Aminosäuren. Je weniger assimilierbarer Stickstoff geboten wird, desto geringer ist die Fuselölbildung, bis zu einem Minimum der Stickstoffgabe, unterhalb dessen die Menge des entstehenden Fuselöls wieder zunimmt. Dieser Punkt des Stickstoffgehaltes ist also ein optimaler, wenn in der Gärungstechnik ein möglichst fuselölfreier A. gewonnen werden soll; daß von dem Punkte aus nach oben wie nach unten die Fuselmenge wächst, findet seine Erklärung darin, daß im einen Falle gesteigerter Stickstoffumsatz, im andern wiederholte Ausnutzung derselben Stickstoffquelle eintritt.

Bei gleichzeitiger Ggw. von Leucin und einer anderen Stickstoffquelle wird mehr Fuselöl gebildet, als wenn die letztere, weniger als wenn die Aminosäure allein vorhanden ist; das Leucin wird durch die Anwesenheit sonstiger Stickstoffnahrung geschützt.

In keinem Falle wurde eine Verstärkung der Fuselölbildung gegen das Ende der Gärung beobachtet, wie auch immer die Gärflüssigkeit zusammengesetzt war. Bei der Selbstverdauung der Hefe entsteht ein ziemlich fuselreicher A., dagegen wird durch Zusatz von Selbstverdauungsprodd. zu einer gärenden Zuckerlsg. keine Steigerung der Fuselölbildung bewirkt. Durch Chlf. abgetötete Hefe bildet aus zugesetztem Leucin keinen Amylalkohol, ebensowenig auf Äpfel- oder Bernsteinsäurelsg. in Abwesenheit von Zucker wachsende, also nicht gärende Hefe. Auch bei der Zuckergärung mit Acetondauerhefe entsteht aus Leucin kein Amylalkohol (S. 128).

Ein geringer Säurezusatz (1 % Milchsäure) setzt die Fuselölbildung herab, dauernde Säureabstumpfung (durch $CaCO_3$) wirkt im umgekehrten Sinne. Bei höherer Gärtemperatur entstehen in Maischen mehr Fuselöle als bei niederer; die Zuckerkonzentration erscheint ziemlich belanglos. Verschiedene Hefearten bilden verschiedene Mengen von Fuselöl, z. B. Frohberghefe in Würze doppelt soviel als Saazhefe; doch können sich die Verhältnisse unter anderen Bedingungen umkehren. Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zu einer gärenden Maische verringert die Fuselölbildung. Auch der A., der bei der Zuckergärung durch Mucor racemosus entsteht, ist amylalkoholhaltig.

Das Fuselöl ist ein reines, für den weiteren Stoffwechsel unbrauchbares Sekret der Hefe, dessen B. ganz allgemein durch ungünstige Lebensbedingungen befördert wird. (Biochem. Ztschr. **3**. 121—286. 22/2. [3/1.] Göttingen. Landw.-Bakt. Inst. der Univ.) MEISENHEIMER.

Jules Auclair u. **Louis Paris**, *Chemische Konstitution des Kochschen Bacillus und seiner Kittsubstanz. Seine Beziehungen zur Säurebeständigkeit.* 8,18 g im Vakuum getrocknete KOCHsche Bacillen lieferten bei der nacheinander folgenden Extraktion mit PAe. 0,945 g, mit A. 0,467 g, mit Ä. 1,225 g, mit Chlf. 0,130 g. Die Säurebeständigkeit kommt keineswegs nur den fett-wachsartigen Substanzen zu, sondern auch den übrigen Bestandteilen (Protoplasma, Cellulose). Die Kittsubstanz besitzt eine schwache Säurebeständigkeit, sie ist weder in A., Ä., Chlf., noch in sd. KOH l.; letztere verursacht eine Aufblähung der Substanz. Es handelt sich hier um eine Hydrocellulose; H_2SO_4 u. J bewirkt Blaufärbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 278—81. [4/2.*].) RONA.

Medizinische Chemie.

N. B. Foster, *Fälle von Diabetes, die mit Sekretin behandelt wurden.* Vf. teilt die Resultate von 5 Verss. mit, bei denen Diabetiker mit Sekretin behandelt wurden. Dieselben verliefen alle negativ. Vf. konnte die Beobachtungen MOOREs nicht bestätigen, der fand, daß bei Sekretinbehandlung die Menge des ausgeschiedenen Zuckers fiel. Zum Schluß teilt Vf. noch mit, daß auch BEINBRIDGE u. BEDDARD (Biochem. Journal I. **1906**. 429—46) bei Sekretingaben per os keinen Einfluß auf die Zuckerausscheidung konstatieren konnten. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 297 bis 303. 15/8. 1906. Jan. 1907. Columbia Univ. Physiol. chem. Lab.) BRAHM.

H. D. Dakin u. **C. C. Ransom**, *Mitteilung über einen mit Sekretin behandelten Fall von Diabetes mellitus.* Vf. behandelte, veranlaßt durch die Verss. von MOORE (Biochem. Journ. I. **1906**. 28) einen Fall von Diabetes mellitus mit Sekretin. Letzteres ist der saure Auszug der Duodenalschleimhaut. Vf. konnte eine vorübergehende schwache Abnahme der Zuckerausscheidung feststellen, doch nicht in der Höhe, wie dies MOORE beobachten konnte. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 305—7. 20/10. 1906. Jan. 1907. New-York. Lab. von Dr. HERTER.) BRAHM.

G. Klemperer u. **H. Umber**, *Zur Kenntnis der diabetischen Lipämie.* Da das Wesen der diabetischen Lipämie noch ganz unaufgeklärt ist, haben Vff. in mehreren Fällen von Diabetes das durch Aderlaß gewonnene Blut auf seine in Ä. l. Bestandteile untersucht. Aus den Analysen geht hervor, daß der *Gehalt des Blutserums an ätherlöslicher Substanz bei diabetischer Lipämie* mehr als 1 % beträgt. Wo letztere vorhanden ist, beruht sie zum Teil auf wesentlicher Vermehrung des Cholesterins und Lecithins und nur etwa zur Hälfte auf wirklicher Fettvermehrung.

In 2 Fällen von diabetischer Lipämie überschritten die eigentlichen Fettwerte mit 0,4 und 0,6% nicht die Norm, während die Cholesterinzahlen das 3—4-fache des Normalen erreichten. Cholesterin- und Lecithingehalt waren in einem Falle von Coma um das 10-, bezw. 5-fache gesteigert. Die Bestst. an Ätherextrakt, Cholesterin u. Lecithin in der verfetteten Niere eines im lipämischen Coma verstorbenen Diabetikers sprechen dafür, daß die Fettmetamorphose nicht immer auf Einwanderung zellfremden Fettes beruht, sondern daß ihr „Grundcharakter in intravitalen Veränderungen der chemisch-physikalischen Zellstruktur" besteht, wie dies KRAUS ausgedrückt hat. (Z. f. klin. Med. **61**. 145—52. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.)
PROSKAUER.

Ludwig F. Meyer u. **Hans Rietschel**, *Zur Kenntnis des Glykokollabbaues bei den schweren Ernährungsstörungen des Säuglings.* Beim normalen Säugling verändert die Einführung von Glykokoll die Aminosäureausscheidung nur unwesentlich. Bei Säuglingen mit schweren Darmerkrankungen wird hingegen ein großer Teil des Glykokolls unverbraucht aus dem Organismus ausgeschieden. Die Schwere des Krankheitsbildes des Enterokatarrhs der Säuglinge ist demnach durch die Alteration des Stoffwechsels, durch die Schädigung der oxydativen Energie bedingt. (Biochem. Ztschr. **3**. 31—44. 31/1. 1907. [18/12. 1906.] Berlin. Städt. Kinderasyl u. Lab. d. K. Kinderklinik.) RONA.

J. L. B. Van der Marck, *Über den Nachweis von Gallenbestandteilen in Frauenmilch.* In der Milch einer Kranken, die nach jedem Partus einen heftigen, 8 bis 14 Tage andauernden Anfall von Icterus bekam, fanden sich im Fett lokalisiert beträchtliche Mengen Gallenbestandteile, *Urobilin* u. in geringerer Menge *Bilirubin*. Urobilin wurde durch sein Absorptionsspektrum identifiziert, Bilirubin durch seine Farbrkk. mit Bromlsg., mit Diazobenzolsulfosäure und mit Chlorzink. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 153—55. 9/2. [Jan.] Zutphen.) LEIMBACH.

Stefano Mancini, *Über ein neues Zeichen für die Diagnose der Leberinsuffiziens. (Beitrag zum Studium des kolloidalen Stickstoffs im normalen und im pathologischen Urin.)* Der kolloidale N im Urin (vgl. SALKOWSKI, Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 51. 52; C. **1906**. II. 1622) ist bei verschiedenen Erkrankungen der Leber vermehrt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 395—407. September 1906. [Juni 1906.] Siena. Clinica medica generale della R. Univ.) RONA.

H. Strauß, *Über das Vorkommen von Indol im menschlichen Mageninhalt.* Angeregt durch die Mitteilung von ALBU und NEUBERG über das V. von *Indol* im Mageninhalt bei einem Fall von Carcinoma ventriculi (Biochem. Ztschr. **1**. 541; C. **1906**. II. 1518) weist Vf. auf eine früher von ihm gemachte Beobachtung (Berl. klin. Wchschr. **1896**. Nr. 18) eines Falles von *Darmstenose*, bei welchem in dem Mageninhalt H_2S und mittels der Nitritrk. Indol nachgewiesen werden konnte. (Biochem. Ztschr. **3**. 26—29. 31/1. 1907. [18/12. 1906.] Berlin.) RONA.

Sergio Sergi, *Heroinismus und Heroinomanie.* Beschreibung eines diesbezüglichen Falles. Die Symptome sind dem Morphinismus und der Morphinomanie sehr ähnlich. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 684—90. Dezember 1906. [Juli 1906.] Rom. Irrenhaus.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1906 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel.* Die ver-

schiedenen Artikel sind zunächst nach ihrer therapeutischen Wrkg. gruppiert und dann in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Bei den meisten ist die Zus. angegeben. (Chem.-Ztg. **31**. 155—58. 13/2.; 172—73. 16/2.; 203—4. 23/2.; 265—68. 13/3. Lausanne.) GEITZ.

F. Zernik, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel des Jahres 1906*. (Vergl auch C. **1906**. II 1518. 1862.) Vf. teilt die chemischen Befunde über das *Autan* (S. 420. 746) das *Festoform* (Natronseife u. CH_2O) u. das *Phenyform* mit. Letzteres, als Wundantisepticum empfohlen, wird durch Einw. von alkal. Phenollsg. auf Formalin bei 95° (im Autoklaven) hergestellt. Es ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in W., Ä., fetten Ölen, l. in A., Aceton, Alkali- und NH_3-Lsgg. Die alkoh. Lsg. wird mit Fe_2Cl_6 intensiv blau. Beim Erwärmen entwickelt es CH_2O. Es liegen also hier Kondensationsprodd. des Phenols mit CH_2O vor, die aber nicht, wie SCHUFTAN (Therap. Monatsh. **1906**. 5) vorschlägt, als polymerisierter Oxybenzylalkohol aufzufassen sind. — Das *Jodofan*, nach Angaben des Darstellers durch Einw. von Jod auf Resorcin u. CH_2O gewonnen, ist nach Vf. eine recht bedenkliche Erscheinung auf dem Arzneimittelmarkte. Das vom Vf. untersuchte Präparat ist amorph, wl. in A., Ä. u. Chlf., unl. in k. W. Es enthält 0,26% Asche, 15% W. u. nur 4% Jod. CH_2O ließ sich weder aus der sauren noch alkal. Ausschüttlung des Jodofans erhalten. — Das als Ersatz des Liquor. Aluminii acetici empfohlene *Alformin*, *Liquor. Aluminii subformicici*, enthält neben etwa 3% freier Ameisensäure etwa 14% der dem Aluminiumsubacetat analog zusammengesetzten Verb. $Al(OH)(HCO_2)_2$. — *Pittylen*, das Konkurrenzmittel des Empyroforms, ist wie dieses ein Teerersatzmittel, erhalten durch Einw. von CH_2O auf Nadelholzteer (DRP. 161939); es ist als feste und flüssige Seife, als Pflaster etc. im Handel. — Das *Tannisol* wird (nach Ungar. Pat. 36748) durch Erwärmen von Tannin mit CH_2O erhalten; es zeigt ein dem Tannoform gleiches Verhalten. — *Gadose*, als leicht resorbierbare Salbengrundlage empfohlen, erwies sich als ein Gemisch aus Wollfett mit „dem von freien Fettsäuren u. Aschebestandteilen gereinigten Fett der Dorschleber“ (sog. hydroxylfreiem Lebertran). Es kommt als Gadose anhydrica, glycerinata, albuminata, gelatinata u. aquosa in den Handel. — *Viscolan* heißt eine Mischung von 60 Tln. gereinigtem Viscin mit 40 g wasserfreiem Wollfett.

Von Anaesteticis wird das *Novokain*, Chlorhydrat des p-Amidobenzoyldiäthylaminoäthanols, besprochen, das als freie Base und Nitrat in den Handel kommt. Ebenso gelangt auch vom *Alypin*, Benzoyltetramethyldiaminoäthylpropanol, das Nitrat in den Handel. Das Alypin selbst, das Chlorhydrat der Verb., vermag über 10% W. aufzunehmen, ohne sich dabei äußerlich zu ändern; das Nitrat besitzt diese Eigenschaft nicht. — *Neurofebrin* heißt eine Mischung aus gleichen Tln. Neuronal (Bromdiäthylacetamid) u. Acetanilid, die als Analgeticum und Sedativum empfohlen wird. — Von Salicylpräparaten sind das *Benzosalin* (Benzoylsalicylsäuremethylester) und sein isomeres das *Vesipyrin* (Acetylsalol) aufgeführt. Nach VON BÜLTZINGLÖWEN u. BERGELL (Med. Klin. **1906**. 6) wird das Benzosalin im menschlichen Magen nicht angegriffen, sondern erst im Darm gespalten, aber langsamer als Acetylsalicylsäure. F. vom Benzosalin 84—85°; fast unl. in W., l. in etwa 35 Tln. Weingeist, ll. in Chlf. — Vesipyrin schm. bei 97°. Es zerfällt im Darm in Phenol, Salicylsäure u. Essigsäure. — *Salimenthol* (DRP. 174453), aus Menthol u. Salicylsäure dargestellt, ist Salicysäurementhylester; dickliche, fast farblose Fl., Kp_{15}. 190°, unl. in W., im Darm spaltet es sich in seine Komponenten. Das *Mentholum salicylicum* von GAWALOWSKI ist nach SCHEUBLE u. BIBUS ein Gemenge von 40% Salicylsäure und 60% Menthol. — *Aspirophen* soll nach den Angaben der Fabrik acetylessigsaures Phenokoll sein, F. 200°, durch Vereinigung von

Acetylsalicylsäure u. Aminoaceto-p-phenitidin dargestellt. Nach Vf. ist das Aspirophen keine einheitliche Verb., sondern vielmehr ein Gemisch aus molekularen Mengen freier Salicylsäure u. Monoacetylphenokoll (F. 205°). — Das *Citrokoll*, von der gleichen Fabrik hergestellt u. bezeichnet als Triphenokollcitrat, ist ein weißes Pulver, F. 193°; nach Vf. stimmen die Angaben der Fabrik über das Citrokoll nicht mit seinen Beobachtungen überein. — ***Mikrophen*** ist eine Mischung von 90% Chininsulfat u. 10% Lecithin. — Besprochen werden dann das *Jodipin*, ein Jodadditionsprodukt des Sesamöles, *Sajodin*, Kaliumsalz der Monojodbehensäure (DRP. 180087 u. Franz. Pat. 362370). — *Estoral*, Borsäurementhylester, $BO_3(C_{10}H_{19})_3$, soll bei Berührung mit den Schleimhäuten in seine Komponenten zerfallen u. daher als Schnupfenmittel dienen. — *Coryfin* ist ein Äthylglykolsäurementholester. — Das *Bismutum bisalicylicum* (DRP. 168408) gibt beim Kochen mit W. die Hälfte seiner Salicylsäure ab und wird als reizloses Darm- und Magenantisepticum empfohlen. — Das *Bismutum bitannicum* (DRP. 172933) enthält 19,35% Bi_2O_3.

Als Cholagogum wird das *Ovogal* erwähnt, eine Verb. der Gallensäuren mit Eiweiß (DRP. 176945), ein grünlichgelbes Pulver, das erst im Darm zur Resorption gelangen soll. — Ein neues Diureticum ist das *Thephorin*, Theobrominnatrium-Natriumformiat, $C_7H_8N_4O_2NaOH \cdot HCO_2Na$; seine Darst ist im DRP. 172932 enthalten. — Das *Borovertin* wird als Harnantisepticum geschildert; es soll das Triborat des Hexamethylentetramins sein $[(CH_2)_6N_4 \cdot (HBO_2)_3]$, ein farbloses, in W. l., schwach sauer reagierendes Pulver von bitterem Geschmack. Nach Bergell (Deutsch. med. Wochenschr. **33**. 3) soll aber die Zus. des Borovertins der angegebenen Formel nicht entsprechen. — *Formurol*, angeblich citronensaures Hexamethylentetramin-Natron, wird gleichfalls als Harndesinficiens empfohlen; nach dem Verfasser stellt es ein Gemisch aus 37,5% Hexamethylentetramin und 62,5% eines Gemenges von neutralem und saurem Natriumcitrat vor. — *Blenal* enthält 94% Santalol $(C_{15}H_{23}O_2)_2CO$; ist ein dem *Kreosotal* oder *Duotal* analoges Mittel. Das *Santyl*, der Salicylsäureester des Santalols, bezweckt die gleiche Wrkg. — Von Silberpräparaten sind das *Novargan*, eine ll. Silbereiweißverb. mit 10% Ag, zu erwähnen. Es existieren 2 Präparate, das Novargan II. (dunkel) u. III. (hell), von denen das letztere sich als das geeignetere für die Therapie erwies. — Das *Omorol*, Silberproteinat mit 10% Ag, ist unl. in W., dagegen l. in alk. Fll. u. physiologischer NaCl-Lsg., soll zur lokalen Behandlung der Diphtherie dienen. — *Sophol* wurde als Verb. der Formonukleinsäure mit Ag (22%) beschrieben und soll zugleich durch Abspaltung von CH_2O wirken; das Präparat ist nicht haltbar.

Mergal steht dem Ovogal chemisch nahe; es ist ein Gemisch von 1 Tl. Mercuricholat mit 2 Tln. Albumen tannicum. Mercuricholat, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Hg$, wird nach DRP. 171485 dargestellt. Boss hat das Präparat erfolgreich in Dosen von 0,05 g 3—6 mal täglich gegen Lues angewandt. — Erwähnt wird die Kontroverse über das *Ouabain* (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **14**. 104; C. **1904**. I. 1277.)

Das *Ferroglutin* beruht auf der von Wolffenstein gemachten und durch DRP. geschützten Beobachtung, daß chinasaure Verbb. frisch gefälltes Eisenalbuminat lösen. — Das *Hygiopon* wird als eine auf elektrischem Wege dargestellte Eisenverb. angegeben, die „sich durch elektrolytische Wrkg." auszeichnen soll. — *Ism* soll Ferrosaccharat enthalten, es ist aber nach Kochs (Apoth.-Ztg. **1906**. 102—3) eine versüßte Lsg. von oxydhaltigem Ferrum citricum oxydulatum cum saccharo. — Schließlich wird das *Trypanrot* erwähnt, das Ehrlich für die Vernichtung der Trypanosomen im Organismus vorgeschlagen hat. Das Trypanrot gehört zu den Benzopurpurinen und ist das Prod. aus tetrazotierter Benzidinmonosulfosäure mit 2-3-6-Naphthylamindisulfosäure. Es bildet ein rotbraunes, krystallinisches Pulver, swl. in A., ll. in W. mit bläulichroter Farbe. Neben dem Trypanrot hat man für den gleichen Zweck das *Atoxyl*, Metarsensäureanilid (neuerdings als Aminophenyl-

arsinsäure erkannt. PR.), zu verwenden versucht. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 81—110. März. [7/2.*] Steglitz-Berlin. Pharmaz. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

J. Ruhemann, *Das Novaspirin.* Das Präparat ist die Disalicylsäure der Methylencitronensäure; es wird hergestellt durch die Einw. von Methylencitronensäuredichlorid auf Salicylsäure. Die gegenüber dem Aspirin sich geltend machende Beobachtung des Novaspirins läßt sich durch das späte Auftreten der *Salicylursäure* im Harn erweisen. Zum *Nachweis der letzteren* überschichtet man den Urin vorsichtig mit einigen Tropfen einer 1 : 14 verdünnten Fe_2Cl_6-Lsg. Neben der Fällung zeigen sich violette schlierenförmige Färbungen in der oberen Eisenphosphatschicht, über der sich alsbald auch eine deutlich violette Zone abhebt, wenn auch nur Spuren von Salicylursäure vorhanden sind. Bei Abwesenheit der letzteren bildet sich nach $^1/_2$—1 Stunde in der unteren Zone der übergeschichteten Fe_2Cl_6-Lsg. ein ganz feiner, brauner Ring. Als Kontrollprobe dient folgendes Verf.: Man feuchtet Watte mit der verd. Fe_2Cl_6-Lsg. an und träufelt an den Rand der gelben Zone den zu untersuchenden Harn auf. Es entsteht eine violette Grenzzone, welche von einem bräunlichen bei n. Urinen auftretenden Rande gut unterscheidbar ist. (Med. Klin. 8. 113—16. 3/2. Berlin.) PROSKAUER.

August Fischer, *Die Zersetzlichkeit der Wasserstoffperoxydlösungen.* Die Ergebnisse der vom Vf. ausgeführten Unters. lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen. Das 30%ig. H_2O_2 der Firma E. MERK ist in den mit Paraffin überzogenen Flaschen unbegrenzt haltbar, dagegen zers. sich die hieraus mit dest. W. hergestellten Verdünnungen, in gewöhnlichen Flaschen aufbewahrt, mehr oder weniger rasch. Die 4—8%ig. Lsgg. zers. sich verhältnismäßig rascher, als die schwächeren und stärkeren; von 10% an aufwärts steigt die Haltbarkeit mit zunehmender Konzentration. Die verd. offizinellen Säuren, wie H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, sind schon in Mengen von 1—3‰ imstande, die Zers. der verd. H_2O_2-Lsgg. bedeutend aufzuhalten. Borsäure wirkt in weit geringerem Grade konservierend. Oxalsäure zers. verd. H_2O_2-Lsgg. durchaus nicht, vielmehr hemmt sie, in Mengen von 1‰—2% der H_2O_2-Lsg. zugesetzt, die Zers. derselben ganz erheblich. — Die vom Arzt gewünschte Verdünnung sollte erst direkt vor dem Gebrauche aus der 30%ig. Lsg. hergestellt werden. (Pharm. Zentr.-H. 48. 57—65. 24/1. 79—84. 31/1. Kasan. Veterinär-Inst.) DÜSTERBEHN.

L. Garnier und H. Robert, *Vergiftungsversuch durch Sublimat; Fällung des Quecksilbers durch den Kermes der Arznei.* Im Laufe einer toxikologischen Unters. stellte sich heraus, daß einer Arznei, welche auf 210 ccm 0,3 g Kermes enthielt, nachträglich 0,240 g $HgCl_2$ zu verbrecherischen Zwecken zugesetzt worden waren. Aus dem Umstande, daß der noch vorhandene Rest der Arznei kein Hg mehr gel. enthielt, wogegen der am Boden des Glases befindliche Kermes schwarzbraun aussah u. eine schieferfarbene Oberfläche zeigte, schlossen die Vff., daß das Hg durch den Kermes gefällt worden war. Direkte Verss. bestätigten diese Schlußfolgerung. So wurde durch 0,6 g Kermes das Hg aus 420 ccm einer 1‰ig. $HgCl_2$-Lsg. innerhalb 8 Stunden zum größten Teil, innerhalb 29 Stunden völlig als unl. Sulfid gefällt. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 98—101. 1/2.) DÜSTERBEHN.

H. Emde, *Zur Kenntnis der Kresole des Handels. II. Cresolum crudum.* (Forts. von S. 748.) Vf. schlägt vor, das Cresolum crudum des D. A. B. durch technisches m-Kresol zu ersetzen und von letzterem zu verlangen, daß es zu 96% zwischen 199 und 204° übergehe, und daß 10 g bei der Best. des m-Kresolgehaltes nach

RASCHIG mindestens 9 g Trinitro-m-kresol liefern. (Apoth.-Ztg. **22**. 104—6. 6/2. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Francesco Franceschini, *Einige Untersuchungen über die Absorption der Salicylsäure bei äußerlichem Gebrauch einiger Salicylpräparate.* Mesotan in Olivenöl ist wegen der schnellen Resorption und Ausscheidung vor anderen Salicylpräparaten vorzuziehen; wegen des billigeren Preises ist aber auch Salicylsalbe mit Terpentinöl zu empfehlen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 539—47. Okt.-Nov. 1906. Bologna. Inst. di Farmacol. della R. Univ.) ROMA.

Analytische Chemie.

Earl of Berkeley, *Über die genauere Bestimmung der Dichte von Krystallen.* Vf. benutzt ein konisches Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometerstopfen und graduiertem Seitenrohr und läßt, anstatt bis zu einer Marke aufzufüllen, die Fl. verdunsten, bis der Meniscus in dem capillaren Seitenrohr innerhalb der Teilung steht. Die angewandte Fl. ist Tetrachlorkohlenstoff, und es wird Sorge getragen, daß die Temperatur der Wage während der Wägung das Pyknometer nur wenig variiert. Die den Krystallen anhaftende Luft wird dadurch vertrieben, daß man einen Strom von Tetrachlorkohlenstoffdampf in einem evakuierten Gefäß darüberleitet und das Pyknometer füllt, während es sich noch im Vakuum befindet. Vf. beschreibt einen Exsiccator, in dem hygroskopische Krystalle in einem heißen Luftstrom getrocknet werden können, und in dem das Pyknometer im Vakuum gefüllt werden kann. Vf. gibt die Resultate für die DD. von Quarz, Baryt und Kaliumcarbonat folgendermaßen:

Quarz, $D_{21,14}$. 2,6486. *Baryt*, $D_{17,08}$. 4,4697. *Kaliumcarbonat*, $D_{17,09}$. 2,3312.
Die Maximaldifferenz zwischen zwei Beobachtungen beträgt für Quarz u. Baryt 0,02%, für Kaliumcarbonat mehr. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 321—22. 4/1.; J. Chem. Soc. London **91**. 56—62. Januar. Oxford. Christ Church Lab.) POSNER.

L. Crismer, *Genaue Bestimmung der Dichte der absoluten Alkohole mit Hülfe ihrer kritischen Lösungstemperatur.* Vf. hat seine schon früher (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **18** 18; C. **1904**. I. 1479) veröffentlichte Art der D.-Best. absoluter Alkohole mittels der kritischen Lösungstemperatur (T.C.D. = temp. critique de dissolution) nachgeprüft und ist zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Die Best. der D. eines A., sei es mit der WESTPHALschen Wage, sei es mit dem Pyknometer, ohne Hilfe des Thermostaten kann nicht zur Eichung eines Petroleums dienen. — 2. Am einfachsten u. genauesten bestimmt man die D. eines absol. A. des Handels, wenn man seine T.C.D. mittels eines unter Benutzung von wasserfreiem A. geeichten Petroleums ermittelt. — 3. Es wird sich empfehlen, jedesmal, abgesehen von der Petroleumeichung, eine kleine Menge W. hinzuzufügen, um einen zweiten Punkt der T.C.D.-Kurve als Funktion des W. zu bekommen und seine Übereinstimmung mit den früher gezogenen Kurven festzustellen. — 4. Die geeichten Petroleumarten erfahren, mehrere Jahre in Flaschen festverschlossen und lichtgeschützt aufbewahrt, nur unbedeutende Veränderungen, die kaum eine Einheit in der 4. Dezimale der D. des A. ausmachen. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 294—305. Sept. [Jan.] 1906.) LEIMBACH.

Wilh. Thörner, *Über einen photographischen Universalapparat für Untersuchungsanstalten.* Der im Original abgebildete App. mit senkrecht stehender Kamera gestattet neben den gewöhnlichen Aufnahmen solche von mikroskopischen

Präparaten bei den verschiedensten Vergrößerungen und Beleuchtungen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 113—21. 1/3. Osnabrück. Städt. Unters.-Amt und behördl. Vers.-Stat.) GEITZ.

H. Droop Richmond, *Die Temperaturkorrektur des Zeißschen Butterrefraktometers.* Vf. hat bei Anwendung der *Vergleichsrefraktometerskala* von LEACH und LYTHGOE (The Analyst **30**. 176; C. **1904**. II. 1681) Brechungsindices erhalten, die größere Abweichungen von der Theorie zeigten, als solche ohne Korrekturberücksichtigung. Er bringt die wahrscheinlichsten Korrekturen für die Skalenteile und die Brechungsindices zwischen 15 u. 50°, in Intervallen von 5°. Für Annäherungswerte kann für die Brechungsindices der mittlere Korrekturfaktor 0,00038 benutzt werden. Nimmt man diesen Faktor an Stelle des von TOLMAN und MUNSON (The Analyst **27**. 298) vorgeschlagenen und von LEACH und LYTHGOE auf ihre Skala übertragenen Faktors 0,000365, so erhält man mit der Vergleichsrefraktometerskala Werte, die sich innerhalb der Analysenfehler bewegen. Vf. bringt noch die Anfertigung einer Tafel, welche die Korrekturen für Temperatur und Brechungsindices zu ermitteln gestattet. (The Analyst **32**. 44—46. Febr.) GEITZ.

E. Leturc, *Neuer Extraktionsapparat zur Bestimmung des Fettstoffs in der Milch.* Um nach der Methode von TRILLAT und SANTON (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 794; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 906; C. **1906**. I. 1512; II. 1877) neben den Eiweißstoffen das Fett in der Milch zu bestimmen, benutzt Vf. einen Extraktionsapp., der so konstruiert ist, daß der Dampf der Extraktionsfl. aus einem Erlenmeyerkölbchen mittels einer dünnen, oben kurz umgebogenen Glasröhre bis in die Mitte eines weiten, zur Aufnahme des Filters mit der zu extrahierenden M. bestimmten, senkrecht darüber gestellten Rohres reicht, durch einen aufgesetzten Kühler verdichtet wird und durch eine zweite, nur ganz wenig in den Extraktionsraum hineinreichende Röhre mittels eines Glashahns regulierbar in den Siedekolben zurückkommt. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. Annexes 223—24. Nov. 1906.) LEIMBACH.

C. Auer von Welsbach, *Bemerkungen über die Anwendung der Funkenspektra bei Homogenitätsprüfungen.* Die photographische Methode der Spektralbeobachtung zeigt da, wo es sich darum handelt, aus geringen Intensitätsunterschieden der Linien zweier fast gleicher Spektra beginnende Mischungsänderungen festzustellen, Mängel. Die große Empfindlichkeit der Trockenplatten verschleiert bei nicht völlig richtig gewählter Expositionszeit geringe Lichtunterschiede leicht fast ganz. Die kurzwelligen Strahlen kommen ungleichmäßig, und zwar ohne Rücksicht auf die Zus. der funkengebenden Substanz zur Geltung. Erschwerend kommt hinzu, daß chemisch in hohem Maße ähnliche Elemente stets gewisse, ziemlich intensive, gemeinsame Linien (am häufigsten im Ultraviolett), die durch die Trennungsprozesse nicht beeinflußt werden, zeigen. Vf. zieht deshalb bei Homogenitätsprüfungen die visuelle Spektralbeobachtung (direkte Vergleichung der fraglichen Spektra im App.) vor. Er hat hierfür die Funkenapp. derart verbessert, daß sie leicht zu handhaben sind, die Spektra der Funken nur die Linien des untersuchenden Körpers enthalten, die Funkenbildung dauernd und ruhig auch bei winzigen Substanzmengen, u. die Lichtstärke der Funken variierbar ist. [Eingehendere Schilderung der App. soll später erfolgen. Hier werden im wesentlichen nur die Elektroden (meist aus Irhaltigem Pt, ausnahmsweise auch Ir) beschrieben; näheres siehe im Original.]

Bei Unters. der *Ytterbiumammoniumoxalate* (cf. Monatshefte f. Chemie **27**. 935; C. **1906**. II. 1714) waren Vf. Erscheinungen aufgefallen, die nicht für die Einheitlichkeit des *Ytterbiums* sprachen. Aber erst nach längerem Fraktionieren zeigte ein Präparat bei schwachen Funken deutliche Intensitätsänderungen einzelner

Linien im Rot. Mit dem Weiterschreiten der Trennungsprozesse zeigten sich auch in den übrigen Teilen des Spektrums Intensitätsänderungen, bis schließlich die reinsten Präparate auch bei starken Funken zwei völlig verschiedene Spektra ohne eine gemeinsame Linie im optischen Teile (λ 7000—5000) zeigten. Dagegen ließ die Photographie des ultravioletten Teiles (λ 4500—2600), ganz abgesehen von den gemeinsamen Linien, diesen Unterschied in beträchtlichem Maße zurücktreten; die stärksten Linien des einen Spektrums fanden sich als schwache Linien in dem anderen wieder, und zwar umso deutlicher, je kürzer die Wellenlängen waren. (Liebigs Ann. **351**. 458—66. 22/2. 1907. [29/6. 1906.] [Aus der Lieben-Festschrift].)
Groschuff.

E. **Goutal**, *Über die Bestimmung des Heizwertes von Gasen und flüchtigen Flüssigkeiten.* (Vgl. Vf., J. f. Gasbel. **48**. 1006; C. **1906**. I. 82.) Bei der Heizwertbest. mit der Mahlerschen Bombe muß man die Menge des angewandten O in dem Calorimeter je nach der Natur der zu untersuchenden Gase wählen. Ist die Zus. des Gases annähernd bekannt, so kann man leicht die nötige Menge O finden. Anderenfalls muß man mehrere Verbrennungen mit zunehmenden Mengen O ausführen und als Endzahl das Mittel aus zwei aufeinander folgenden, übereinstimmenden Verss. nehmen. Von vornherein mit einem großen Überschuß von Sauerstoff zu arbeiten, ist nicht angängig, da die Verbrennung bei armen Gasen nicht vor sich gehen und ebenfalls unvollständig sein würde. Der durch Ggw. von H im O (vgl. Vf., Ann. Chim. anal. appl. **9**. 242; C. **1904**. II. 726) verursachte Fehler schwankt in demselben Sinne wie der Heizwert des untersuchten Brennstoffs. Die unvollständige Verbrennung der gasartigen Prodd. bei Ggw. eines zu großen Überschusses von O kann bei der Best. des Heizwertes sehr flüchtiger Fll. große Fehler verursachen. Vf. wägt derartige Fll. in einer zur Spitze ausgezogenen zugeschm. Glasflasche ab, durch die der als Zünder dienende Eisendraht geht, und die dann in die in der Patrone befindliche Porzellanschale gebracht wird. Man muß die hermetisch verschlossene Glasflasche in die Patrone bringen, was eine gewisse Stärke des Glases zur Voraussetzung hat, da es sich um den Druck von 25 Atm. O handelt; ferner muß man eine stärkere Elektrizitätsquelle zur Verfügung haben, als die gewöhnlich dem App. beigegebene Dichromatbatterie. Unter diesen Bedingungen ergab die Verbrennung immer richtigere Werte im Vergleich zu der vor dem Verschluß zerbrochenen Glasflasche. Im letzteren Falle verflüchtigen sich immer geringe Mengen von KW-stoffen in den App., die zum Teil der Verbrennung entgehen können. Um Explosionen zu vermeiden, muß die Patrone eine Bekleidung mit Platin erhalten, oder man verwendet einfach eine nicht emaillierte Ferronickelpatrone. (Ann. Chim. anal. appl. **12**. 1—3. 15/1.) Roth-Cöthen.

D. **Aufhäuser**, *Über eine Methode der Bestimmung der spezifischen Wärme von Öl auf elektrischem Wege.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 89; C. **1906**. I. 592.) Bekanntlich tritt die Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme in jedem Leiter durch den Leitungswiderstand auf und vollzieht sich in der Weise, daß die elektrische Arbeitseinheit Volt-Ampère pro Sek. (Wattsekunde) 0,2394 Wärmeeinheiten gibt. Man kann daher quantitativ meßbare Wärmemengen erzeugen, indem man sie aus einer gemessenen Stromarbeit umwandelt. Dies ist besonders anwendbar für die Best. von spezifischen Wärmen, wobei es sich stets darum handelt, einem System eine bestimmte Wärmemenge zuzuführen. Die elektrische Methode gestattet, mit einem geschlossenen Calorimeter zu arbeiten, d. h. mit einem solchen, welches die Wärmemenge u. die zu erwärmende M. in einem System enthält. Sie gestattet ferner, die Wärmequelle sehr klein an Volumen u. Gewicht zu konstruieren, sobald es gelingt, einen möglichst großen elektrischen Widerstand auf möglichst kleinem Raum unterzubringen. Die Methode ist für Fll., besonders für nichtleitende, wie

die Öle, direkt, für feste Körper mit Hilfe einer Fl. für die Wärmeübertragung u. den Wärmeausgleich anwendbar. Für die Stromlieferung eignet sich eine Akkumulatorenbatterie von möglichst großer Kapazität, als Widerstand, *Hitzdraht* genannt, empfiehlt sich die temperaturkonstante Legierung *Konstantan*. Das Konstantanband wird nach seiner Länge mehrfach zusammengefaltet und die einzelnen Falten durch passende Glimmerstreifen gegeneinander isoliert. Das Ganze wird dann in ein möglichst eng anschließendes Probierröhrchen von passender Länge gebracht. Bevor man den Strom durch den Hitzdraht schickt, läßt man ihn durch einen etwa gleich großen Widerstand gehen, weil sonst die Spannung nicht konstant bleiben würde. Die Zeit des Stromdurchgangs durch den Hitzdraht, die durch eine Sekundenuhr gemessen wird, soll behufs Ausschaltung persönlicher Fehler mindestens 120 Sekunden betragen. Als Calorimeter kann jeder sonst dazu gebrauchte App. dienen. Ein besonderer Vorteil der Methode ist, daß man mit großen Mengen Fl. arbeiten kann, wodurch die Genauigkeit erhöht wird. Vf. gibt zum Schluß die Dimensionen u. Arbeitsgrößen eines solchen elektrischen Calorimeters an. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 57. März.) Roth-Cöthen.

Alb. Vesterberg, *Über die Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium.* Obwohl Natriumcarbonat und Natriumoxalat als „Urtitersubstanzen“ in der Acidimetrie als vollkommen zuverlässig anerkannt sind, ist ihre Anwendung erst nach sorgfältiger Vorbereitung möglich. Vf. untersuchte deshalb, ob es nicht möglich sei, das metallische Magnesium, welches jetzt sehr rein im Handel ist, für Titerzwecke zu verwenden. Zur Reinigung des Magnesiumbandes genügt Abreiben mit Schmirgelpapier, so gereinigt hält es sich, besonders im Exsiccator aufbewahrt, längere Zeit unverändert; zweckmäßig kontrolliert man seine Reinheit, indem man von einer größeren Rolle Band eine Probe mit Natriumcarbonat oder -oxalat prüft. Die Mg-Sulfate und -Chloride reagieren neutral, und ihre Hydrolyse ist kaum nennenswert; nur muß man infolge der geringen Löslichkeit von $Mg(OH)_2$ zuletzt das Alkali sehr langsam unter gutem Umschütteln zufließen lassen oder wieder mit S. zurücktitrieren, bis nach 5 Minuten langem Stehen der noch schwach geröteten Fl. ein weiterer Tropfen volle Entfärbung ohne „Nachröten“ herbeiführt. Das Abwägen des Mg muß infolge seines geringen At.-Gew. sehr genau geschehen, u. es darf nicht zu wenig davon verwendet werden, etwa 0,13—0,14 g = 20—22 ccm Band; die Auflösung erfolgt zweckmäßig in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas — dessen Widerstandsfähigkeit geprüft ist — anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, sodann auf dem Wasserbade, und schließlich zur Lösung der kleinen, meist an den Wandungen haftenden Metallflitterchen über freier Flamme. Bei der Kontrolle mit Sodalösung ist besonders auf ein gutes Auskochen der CO_2 zu achten, wozu wenigstens $^1/_4$ Stunde nötig ist. Die mit Magnesium erhaltenen Resultate zeigten recht gute Übereinstimmung mit den durch Natriumcarbonat, bezw. -oxalat erhaltenen, so daß das Magnesium zum Einstellen von Säuren sich sehr empfehlen dürfte. (Z. f. anal. Ch. **46**. 81—93. Februar-März 1907. [Juni 1906.] Ultuna bei Upsala.) Dittrich.

F. Emich, *Über die Anwendung von Gespinstfasern in der mikrochemischen Analyse anorganischer Stoffe.* Die Mikrochemie hat sich bisher vorwiegend auf Stoffe beschränkt, die durch Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, und die Färbungen und unl. Ndd. der qualitativen Analyse relativ wenig angewendet. Die Anwendung der Gespinstfaser (cf. Emich, Monatshefte f. Chemie **22**. 670; **23**. 76; C. **1901**. II. 1092; **1902**. I. 948; Donau, Monatshefte f. Chemie **25**. 545; C. **1904**. II. 918) schien auch hier zweckmäßig.

I. *Nachweis der Borsäure mittels der Curcumareaktion.* Die zur Charakterisie-

rung der Borsäure notwendige Blaufärbung (Unterschied von Mo, Ti, Zr, Nb, Ta) durch Alkalien tritt bei Schafwolle, Seide oder Schießwolle nicht ein, dagegen bei Papier, Baumwolle, Leinenfaser, scheint daher eine Rk. der *Cellulose* zu sein. Sie zeigt sich deutlich auch mit *krystallisiertem Curcumin* und (durch Auflösen in SCHWEIZERschem Reagens u. Fällen mit HCl) gereinigter Cellulose. Empfindlichkeit 0,001 μg Borax oder 0,0001 μg Bor (1 μg = 0,001 mg). Zur Darst. des Reagens wird 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist ausgekocht, der Extrakt eingedampft, unter Zusatz von Soda in einigen ccm 50%ig. Weingeist gelöst, mit ungebleichter Leinenfaser aufgekocht, die letztere zwischen Papier abgepreßt, in stark verd. H_2SO_4 gelegt u. mit W. ausgewaschen. Der mikrochemische Nachweis der Borsäure geschieht ähnlich wie der der Alkalien und SS. mit Lackmusseide (EMICH, l. c.). Weitere Einzelheiten s. Original.

II. *Nachweis einiger Schwermetalle.* Nach Verss. von **Julius Donau**. Für die Fällung der Metalle wurden zunächst die Sulfide benutzt, entweder nach dem „Räucherverfahren" (Baumwoll- oder Schießwollfaser wird in ein Tröpfchen der Salzlsg. gebracht, dieses eindunsten gelassen u. danach die Faser mit Schwefelammonium geräuchert) oder mit dem „Sulfidfaden" (Schießwolle wird wiederholt abwechselnd in ca. 15%ige Lsgg. von Schwefelnatrium und Zinksulfat getaucht, danach gut abgepreßt, zuletzt abgespült u. getrocknet). Letzterer Faden fällt As, Sb, Au, Pt, Cu, Ag, Hg'', Pb, Bi aus ihren Lsgg.

A. Metalle der Arsengruppe. *Arsen:* Am Sulfidfaden deutliche Gelbfärbung mit 0,008—0,01 μg As. Räucherverf., deutliche Rk. noch mit 0,012 μg As. — *Antimon:* Grenzen der Rk. beim Sulfidfaden 0,001 μg Sb, nach dem Räucherverf. 0,008 μg Sb. Die charakteristischen Rkk. des Schwefelarsens und -antimons mit HCl, kohlensaurem und Schwefelammonium können beobachtet werden. — *Zinn* läßt sich nach event. Umwandlung in Chlorür, mit dem ein Baumwollfaden imprägniert wird, durch Goldchlorür (violette Färbung, die, gegen SS. beständig, in Cl_2-W. verschwindet) noch mit 0,003 μg Sn nachweisen. Die Fällung als Sulfür gelingt nur mit größeren Mengen (0,1 mg Sn). — *Gold:* Braune Fällung von Schwefelgold, die durch Schwefelammonium, Cl_2, Br_2 oder Natriumhypochlorit verschwindet. Der mit Cl_2 gebleichte Faden wird durch Eisensulfat schwarz oder violett, durch Zinnchlorür violett oder rot. Grenzen des Nachweises 0,002/3 μg Au. — *Platin:* Sulfidfaden dunkelbraun, Nd. unl. in SS., fast unl. in Schwefelammonium (Grenze 0,008 μg Pt).

B. Metalle der Kupfergruppe. *Kupfer:* Sulfidfaden braun (Grenze 0,005 μg Cu), Nd. unl. in 10%ig. HCl, l. in KCN, verschwindet im Br_2-Dampf, läßt sich in Ferrocyankupfer (Empfindlichkeit 0,008 μg Cu) umwandeln. — *Silber:* Sulfidfaden braun bis schwarz, zeigt die bekannten Ag-Rkk. Empfindlichkeit für die Sulfidfällung 0,003, für die nachherige Reduktion 0,005 μg Ag. — *Quecksilberoxydul* läßt sich an einem mit Hg' imprägnierten Faden durch Räuchern mit NH_3 oder Schwefelammonium (Schwarzfärben noch mit 0,008 μg Hg) nachweisen. — *Quecksilberoxyd:* Nach dem Räucherverf. mit 0,005 μg deutliche, gegen SS. beständige Schwärzung; Sulfidfaden färbt sich bei neutraler Chloridlsg. gelb; die Färbung wird durch 15-fach verd. HNO_3 erst nach längerer Zeit verändert, durch Schwefelammonium schwarz. — *Blei* in neutraler Lsg. färbt den Sulfidfaden gelb, in saurer schwarz; die gelbe Farbe schlägt durch Schwefelammonium oder 15-fach verd. HNO_3 sofort in Schwarz um (Unterschied von Hg). Hypobromit bleicht, $K_2Cr_2O_7$ Gelbfärbung unveränderlich durch alkal. Zinnchlorür (Unterschied von Bi). Empfindlichkeit für die Sulfidrk. 0,004, Chromatrk. (direkt) 0,006 μg Pt. — *Wismut:* Sulfidfaden rotbraun, Br_2 entfärbt, $K_2Cr_2O_7$ Gelbfärbung, alkal. Zinnchlorür Schwärzung. Grenzen wie bei Pb. — *Cadmium:* Nach dem Räucherverf. geben noch 0,006 μg Cd Gelbfärbung, Kontrolle Schwefelammonium und 5-fach verd. H_2SO_4.

C. Eisen, Kobalt, Nickel. *Eisen* am Sulfidfaden keine deutliche Schwärzung, dagegen nach dem Räucherverf., Kontrolle: verd. HCl und Berlinerblau. Empfindlichkeit für Sulfidrk. 0,006, Berlinerblaurk. (direkt) 0,004 μg Fe. — *Kobalt* und *Nickel* färben ebenfalls nur nach dem Räucherverf. Zur Unterscheidung des Co von Ni dient ein Schießwollfaden, getränkt mit einer essigsauren Lsg. von Nitroso-β-naphthol (Rotfärbung durch 0,0003 μg Co).

Zum Schluß werden die Fadenfärbungen und verschiedene andere empfindliche Rkk. tabellarisch unter Angabe der kleinsten nachweisbaren Gewichtsmengen und der „Äquivalentempfindlichkeit", d. h. derjenigen Anzahl von ccm, in welcher ein Grammäquivalent aufgelöst werden muß, damit ein ccm der Lsg. die eben noch nachweisbare Menge enthält, zusammengestellt. (LIEBIGs Ann. 351. 426—38. 22/2. 1907. [27/6. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) GROSCHUFF.

A. Goyaud, *Über die Ermittlung der Chloride in Rotweinen.* Statt des umständlichen Verf. der Veraschung und Best. der Chloride in der Asche der Weine empfiehlt Vf. das folgende, für die Zwecke der Praxis genügende Verf.: Zu einem bestimmten Volumen des zu prüfenden Weines fügt man so viel einer wss. $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., daß ein Überschuß an Silber in der Fl. bleibt, bringt das Ganze nach B. eines Nd. auf ein bestimmtes Volumen u. filtriert einen aliquoten Teil des Gesamtvolumens. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen ccm HNO_3 (behufs Zerstörung des Farbstoffs) zum Kochen erhitzt, worauf man das überschüssige Silber mit Rhodankalium u. Ferrinitrat als Indicator bestimmt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 443—44. Dez. 1906.) ROTH-Cöthen.

J. B. Duncan, *Volumetrische Bestimmung des Antimons* (vgl. ROWELL, S. 759). Die *Einstellung der Kaliumbromatlösung* kann folgendermaßen ausgeführt werden: 0,3 g reines, fein zerteiltes Sb wird unter Erwärmen in 20 ccm starker HCl in Ggw. einiger Tropfen Br aufgelöst. Nach dem Wegkochen des überschüssigen Br und Abkühlen wird 0,75 g Na_2SO_3 zugesetzt und wieder bis zum Verschwinden des SO_2 gekocht. Dann wird bei Siedehitze mit Bromat titriert; gegen Ende der Rk. werden 3 Tropfen Methylorange als Indicator zugesetzt und dann bis zum Verschwinden der Farbe titriert. Die Zahl der verbrauchten ccm ist 0,3 g Sb äquivalent u. soll ca. 50 ccm sein. In einer blauen verschlossenen Flasche hält sich die Bromatlsg. mindestens 1 Monat lang praktisch unverändert. Nicht zu große Mengen anderer Metalle haben auf das Resultat keinen Einfluß. — Zum Aufschließen unl. Legierungen schmilzt man die zu untersuchende Probe mit der vierfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Na_2CO_3 und S in einem Porzellantiegel und zieht die Schmelze nach dem Abkühlen mit W. aus. Der Rückstand wird mit wenig h. HCl behandelt, die HCl mit Na_2CO_3 neutralisiert, ein Überschuß von Natriumsulfid zugesetzt, gekocht und filtriert. Aus den vereinigten Lsgg. wird Sb als Sulfid mit HCl gefällt, in einem Goochtiegel über Asbest filtriert u. in starker HCl wieder aufgelöst. Nach dem Wegkochen des H_2S wird titriert. (Chem. News 95. 49. 1/2.) FRANZ.

S. Kohn u. L. Wessely, *Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure neben HCl und NaCl in den Abwässern der Kieselfluornatriumgewinnung.* Vff. titrieren die H_2SiF_6 mit n.-NaOH und Phenolphthalein. Die Berechnung des Säuregehaltes u. der zur Fällung nötigen NaCl-Menge aus den Analysendaten ist aus dem Original ersichtlich. (Chem-Ztg. 31. 204. 23/2. Kasnau, Wien.) GRITZ.

H. Erdmann, *Über den gegenwärtigen Stand der Verwendung des Acetylens als analytisches Fällungsreagens.* An Stelle des unangenehmen Schwefelwasserstoffs

verwendet Vf. mit gutem Erfolg als Fällungsmittel Acetylen; *Kupfer* wird dadurch quantitativ niedergeschlagen, ohne, außer Silber und Quecksilber, sowie Gold, Palladium und Osmium, welche vorher entfernt werden müssen, irgend ein anderes Begleitmetall mitzureißen, und auch zur Abscheidung anderer Metalle scheint Acetylen gut benutzbar zu sein. Die Darst. des Gases erfolgt in dem BUCHERschen App. (ERDMANN, Lehrbuch der anorg. Chemie, 4. Aufl., S. 442 u. 443); gereinigt wird dasselbe durch stark basischen Chlorkalk und schließlich durch eine Bleiacetatlösung (1 : 2); an Stelle des Gases selbst kann man auch eine Lsg. von Acetylen in Aceton verwenden, welche von der Firma KAHLBAUM in Berlin in den Handel gebracht wird; 1 ccm davon ist = 0,1 g CuO. (Z. f. anal. Ch. **46**. 125—27. Februar-März. Berlin. Anorg.-chem. Lab. der K. Techn. Hochschule.)

DITTRICH.

H. Erdmann und **O. Makowka**, *Die Bestimmung und Scheidung des Kupfers durch Fällung der Cuprosalze mit Acetylen.* Leitet man in eine am besten mittels Hydroxylamin reduzierte Kupfersalzlsg. gereinigtes und mit Bleiacetat gewaschenes Acetylen (s. vorst. Ref.), so scheidet sich sofort rotbraunes, flockiges Cuproacetylen, ($C_2H_2Cu_2O$) aus, welches sich beim Schütteln und Erwärmen in w. W. rasch absetzt, leicht filtrierbar ist und mit h. W. gut ausgewaschen werden kann. Dasselbe ist in Alkalien u. schwachen Säuren (z. B. Essig- oder Weinsäure) unl., dagegen l. in KCN; an der Luft oxydiert sich der Nd. allmählich unter B. löslicher Salze, hält sich aber in einer mit Acetylengas gesättigten Lsg. unverändert. Nach dem Auswaschen mit w. und k. W., dem zweckmäßig etwas Acetylenwasser zugefügt wird, gibt man den abgesaugten und noch feuchten Niederschlag in einen Porzellantiegel von ca. 75 ccm Inhalt, drückt ihn zusammen, übergießt ihn mit 10—15 ccm NHO_3 (D. 1,15) und erwärmt auf dem Wasserbade gelinde. Sobald die Gasentw. nachgelassen hat, gibt man noch 5—10 Tropfen konz. HNO_3 (D. 1,52) hinzu und dampft den Tiegelinhalt zur Trockne ein. Der grüne Rückstand wird zur Zerstörung der nitrierten Filterrückstände, eventuell unter Zusatz von etwas krystallisierter Oxalsäure oder in konz. Lsg. vorsichtig über freier Flamme verglüht und das zurückbleibende CuO gewogen.

Zur *Abscheidung des Kupfers mittels Acetylen bei Ggw. von anderen Metallen* müssen nur Silber und Quecksilber (ersteres durch Salzsäure, letzteres durch phosphorige S.) vorher entfernt werden, alle übrigen Metalle können im Filtrat vom Acetylenkupfer bestimmt werden. In der beschriebenen Weise trennen Vff. Kupfer von einer großen Anzahl Metalle. — I. Trennung von den Alkalien. *Alkalisalze* lassen sich glatt vom Kupfer trennen, ohne daß Alkali mitgerissen wird. — II. Trennung von den alkalischen Erden und von Magnesium. Bei der Trennung des Cu von den *Erdalkalimetallen* muß der Cu-Nd. mit verd. Essigsäure zur Entfernung eventuell gebildeter Carbonate ausgwaschen werden; die Trennung vom *Magnesium* geschieht deshalb besser in essigsaurer Lsg. — III. Trennung vom Cadmium und der Schwefelammoniumgruppe. Von *Cadmium* u. *Zink* wird Kupfer ebenfalls, wie von den Erdalkalien, quantitativ getrennt, ohne daß bei Zink ein Auswaschen mit essigsaurem W. erforderlich ist. Kupfer läßt sich von *Aluminium* oder *Chrom* entweder in ammoniakalischer Wein- oder Citronensäure haltender Lsg. trennen oder von Aluminium auch in essigsaurer Lsg. nach vorheriger Reduktion des Kupfersalzes in ammoniakalischer Fl. *Mangan* wird am besten — nach eventueller Reduktion der Permanganate durch Hydroxylamin — bei Ggw. von Weinsäure in ammoniakalischer Lsg. von Kupfer getrennt. Die Trennung des Kupfers von *Eisen* erfolgt in gleicher Weise wie vom Aluminium bei Ggw. von Weinsäure in schwach ammoniakalischer Lsg., oder man fällt das Kupfer in schwach essigsaurer Lsg. und im Filtrat sodann das Eisen. Zur Trennung von *Nickel* wird die ammoniakalische Lsg. nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat

direkt zur Kupferfällung verwandt. Bei *Kobalt* ist das gleiche Verf. wegen der B. von Kobaltaminsalzen untunlich, diese Trennung muß in essigsaurer oder ammoniakalisch-weinsaurer Lsg. erfolgen; im stark essigsauer gemachten Filtrat wird Kobalt durch Nitroso-β-naphthol gefällt u. durch Glühen unter Reduktion in Metall übergeführt. — IV. Trennung von der Schwefelwasserstoffgruppe. Vom *Blei* läßt sich Kupfer zweckmäßig in essigsaurer Lsg. trennen, da in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lsg. die B. von Carbonat möglich ist. Eine Trennung von *Wismut* kann nur in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lsg. vorgenommen werden, da in schwach saurer Lsg. Bi-Salze leicht hydrolytisch gespalten werden. Ebenso wird *Antimon* von Kupfer getrennt. *Arsen* läßt sich in ammoniakalischer Lsg. von Kupfer trennen, ohne daß — bei genügenden Arsendioxydmengen — ein Zusatz von Hydroxylamin nötig wäre, da jenes bereits die Reduktion der Cuprisalze bewirkt. Auch *Zinn* kann in ammoniakalisch-weinsäurehaltiger Lsg. von Kupfer getrennt werden, wenn sich nicht eine vorherige Abscheidung als SnO_2 als zweckmäßig erweist. — Die zahlreichen Beleganalysen ergaben sehr gute Resultate. (Z. f. anal Ch. **46**. 128—41. Febr.-März. Berlin. Anorg. Chem. Lab. der K. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

H. Erdmann und **O. Makowka**, *Die Abscheidung und Bestimmung des Palladiums durch Fällen mit Acetylen in saurer Lösung.* Von den selteneren Edelmetallen, welche, wie Gold, Palladium und Osmium, ebenfalls durch Acetylen abgeschieden werden, ist besonders die Fällbarkeit des Palladiums wichtig. Dasselbe wird in saurer Lsg. (bei Ggw. von HCl) als rotbrauner Nd. gefällt, welcher leicht filtrierbar und auswaschbar ist, sich in Ammoniak, Cyankalium und Disulfitlösung löst und sich nach der Verbrennung (unter Zusatz von Ammoniumnitrat) durch Wasserstoff zu Metall reduzieren läßt. 0,1 g Pd erfordern zur Fällung 2,5—3 ccm der gesättigten Acetylen-Aceton-Lsg. oder 70—75 ccm kalt gesättigter, wss. Acetylenlösung. Auf diese Weise läßt sich eine Trennung des Palladiums vom Kupfer u. häufiger vorkommenden Metallen, sowie auch von den selteneren des Platins, sowie des Iridiums u. Rhodiums leicht durchführen. Die Abscheidung des Pd zur Trennung von Cu erfolgt in saurer Lsg. — 0,2 g Metall in ca. 60 ccm W. unter Zusatz von 5 ccm HCl (D. 1,05) —, diejenige des Cu im Filtrat nach Reduktion durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lsg.; das erhaltene Pd, bezw. CuO erwies sich als vollkommen rein. (Z. f. anal. Ch. **46**. 141—45. Februar-März. Berlin. Anorg.-chem. Lab. der K. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

O. Makowka, *Verhalten einiger Edelmetalle gegen Acetylen.* Palladium läßt sich auch bei Ggw. derjenigen Metalle der Platingruppe, welche mit Acetylen keine Fällungen geben, mittels Acetylen leicht u. genau abscheiden. So wird Palladium von *Platin* u. auch von *Iridium* in saurer Lsg. — etwa 0,2 g Metall in ca. 70 ccm W. event. unter Zusatz von 5 ccm HCl (D. 1,05) — getrennt. *Osmium* kann nur mit Palladium gleichzeitig durch Acetylen vollständig abgeschieden werden; die durch Wasserstoff reduzierten u. gewogenen Metalle (Pd + Os) werden im Sauerstoffstrom geglüht, wodurch Os sich verflüchtigt, während Pd zurückbleibt.

Gold läßt sich wie Palladium in saurer Lsg. durch Acetylen abscheiden, wird aber als Metall gefällt. Eine Trennung vom Pd gelingt dadurch, daß die erhaltene Fällung beider Metalle nach dem Auswaschen mit A. und Ä. im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert wird; das metallische Pd wird durch warme HNO_3 ausgezogen, und durch Differenzwägung werden Pd u. Au bestimmt. (Z. f. anal. Ch. **46**. 145 bis 150. Febr.-März. Berlin. Anorgan.-chem. Lab. der K. Techn. Hochschule.)
DITTRICH.

T. Slater Price u. G. H. B. Judge, *Die elektrolytische Zinkfällung unter Anwendung rotierender Elektroden.* (Elektrochem. Ztschr. **13**. 233—37. Febr. — C. **1906**. II. 630.) HAHN.

W. H. Seaman, *Eine Prüfung der Ferrocyanidmethode zur Bestimmung von Zink.* Vf. hat den Einfluß verschiedener Faktoren (Einfluß von Säureüberschuß, Anwesenheit von Kaliumchlorat, von Ammoniumchlorid, von Metallsalzen, Einfluß der Schwankungen des Zn-Gehaltes) untersucht und empfiehlt auf Grund der erhaltenen Resultate die folgende Ausführungsform.

0,5 g des Erzes werden in einer Kasserole mit 7 ccm konz. HNO_3 u. dann mit der gleichen Menge HCl versetzt und die Säuren 15 Min. lang bei 60° nicht übersteigender Temperatur einwirken gelassen. Darauf werden 7 g NH_4Cl zugefügt u. auf heißer Platte zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit NH_3 ammoniakalisch gemacht (5 ccm genügen), nach Zusatz von 15 ccm Bromwasser 3 Min. lang gekocht, noch h. durch ein 11 cm-Filter in einen 400 ccm-Becher filtriert und dreimal sorgfältig mit einer h. Lsg. von NH_4Cl und verd. NH_3 gewaschen. Das Filtrat wird mit verd. HCl schwach angesäuert, ein Stück Aluminiumblech in den Becher gebracht, der Becher mit einem Uhrglas bedeckt und ca. 3 Min. lang gekocht. Vorhandenes Cu, Pb und Cd sind dann gefällt. Das Blech wird nun entfernt, abgewaschen und die Fl. für die Titration zum Sieden erhitzt. Die gefällten Metalle brauchten nicht entfernt zu werden. Das Volumen der zu titrierenden Fl. kann nach Wahl des Analytikers zwischen 150 u. 200 ccm schwanken, muß aber bei verschiedenen Titrationen konstant sein. Es werden dann 5 ccm konz. HCl zugefügt und entsprechend den Angaben von LOW („Technical Methods") titriert. Die Titration muß bei ca. 85° begonnen werden u. muß beendet sein, bevor die Temperatur bis auf 40° fällt.

Einstellung der Lsg. Ca. 22 g Ferrocyanid werden zum Liter gelöst und die Lsg. gegen frisch geglühtes Zinkoxyd oder metallisches Zn eingestellt. Hierzu werden 0,05, 0,1, 0,15 u. 0,2 g ZnO genau in der gleichen Weise wie ein Erz behandelt, nur die Brombehandlung, die Verwendung von Aluminiumblech und die Filtration werden weggelassen. Durch einen blinden Vers. wird die Menge Ferrocyanid bestimmt, die notwendig ist, um die erwünschte Färbung des Indicators (Uranacetat oder -nitrat) hervorzurufen. Es wird der Faktor benutzt, der dem Zn-Gehalte des Erzes am nächsten liegt.

Zur Zers. von Sulfiden kann man bis zu 1 g Kaliumchlorat anwenden, ohne daß dadurch die Resultate beeinträchtigt werden. Bei Verwendung größerer Mengen muß der Überschuß nach LOWs Angaben entfernt werden. Zur Fällung von Mn kann vorteilhaft an Stelle von Bromwasser H_2O_2 angewendet werden. Ist es bekannt, daß kein Mn zugegen ist, so kann die Behandlung unterlassen werden, und ebenso kann die Behandlung mit Al wegfallen bei Abwesenheit von Cu, Pb u. Cd. Vf. ist der Meinung, daß mit der Ferrocyanidmethode der Zn-Gehalt von Erzen mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann, als bei Anwendung gravimetrischer Methoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 205—11. Febr. Chihuahua, Mexiko.) ALEXANDER.

Percy H. Walker u. Herman Schreiber, *Die Bestimmung des Zinks, das in Erzen als Carbonat und als Silicat enthalten ist.* Zinkcarbonat enthaltende Erze lassen sich bedeutend leichter reduzieren als Zinksilicate. Es ist deshalb von Wichtigkeit, zu bestimmen, welche Menge Zn in einem Erze als Carbonat u. als Silicat enthalten ist. Zinkcarbonat zers. sich bei bedeutend niedrigerer Temperatur, als irgend ein anderes in Erzen vorkommendes Carbonat. Der Gehalt eines Erzes an Zinkcarbonat kann deshalb auf folgende Weise bestimmt werden. In ein mit Thermometer versehenes Luftbad wird ein Glasrohr eingekittet und in dieses ein Porzellan-

schiffchen mit einer gewogenen Menge des Erzes gebracht. Dann wird CO_2-freie Luft durchgeleitet und 45 Minuten lang auf 350—400° erhitzt. Das in vorgelegter KOH aufgenommene CO_2 wird gewogen und auf Zinkcarbonat umgerechnet. Der Zinksilicatgehalt des Erzes kann entweder indirekt (Differenz des Zinkcarbonatgehaltes vom Gesamtzinkgehalte) oder durch Ermittlung des Gehaltes des Erzes an löslicher Kieselsäure bestimmt werden. Zur Best. der l. Kieselsäure werden zweimal je 0,5 g des Erzes mit 5 ccm W. und 10 ccm HCl behandelt. Das eine Mal wird erhitzt und nach dem Erhitzen filtriert und so der Gesamtgehalt an SiO_2 ermittelt. Das andere Mal wird nur mit W. gewaschen und das Gewicht des Rückstandes festgestellt. Die Differenz ergibt den Gehalt an löslicher SiO_2, aus der der Gehalt an Zinksilicat berechnet wird. Beide Methoden geben nur annähernd genaue Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 211—14. Febr. Dep. of Agr. Contracts Lab. Bur. of Chemistry.) Alexander.

W. **Funk**, *Die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff.* Bei der Trennung des Zinks vom Nickel usw. in fast neutraler Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat oder in essigsaurer Lsg. erhält man infolge Mitreißens fremder Metalle meist unrichtige Resultate, und die Methoden sind daher nicht brauchbar. Weit besser eignet sich die Ausfällung des Zinks in ameisensaurer Lsg. und die Aussalzmethode Treadwells zur Trennung. Bei der ersteren Methode muß zur Abstumpfung der bei der Fällung freiwerdenden Mineralsäure zu der mit Natriumcarbonat und Ameisensäure neutralisierten Lsg. vor dem H_2S-Einleiten Natriumformiat zugesetzt werden, von dem auf 0,1 g Zink etwa 0,2—0,3 g Salz erforderlich sind; bei 0,2—0,3 g Metall genügt ein Fl.-Volumen von 150 ccm und ein Säuregehalt von etwa 2—3% freier Ameisensäure. Unter diesen Verhältnissen werden die Ndd. körnig und dicht, bei größeren Formiatmengen dagegen schleimig und schlecht filtrierbar. Nickel läßt sich bis etwa zur doppelten, Eisen bis zur gleichen, Kobalt nur in $^1/_5$—$^1/_8$ so großer Menge des vorhandenen Zinks trennen, ohne die Fällung wiederholen zu müssen; von Mangan kann mehr als die doppelte Menge vorhanden sein. Recht gute Resultate ergab die Aussalzmethode von Treadwell und Kramers für die Trennung von Zink und Nickel, besonders wenn bei größeren Mengen Zink keine zu hohe Säurekonzentration gewählt wird, da sonst die Ausfällung des Zinks unvollständig wird; bei Anwendung von 0,1 g Zink in 200 ccm Lsg., 4 g Ammoniumsulfat oder Chlorid und 8 Tropfen $^2/_1$-n. HCl oder H_2SO_4 waren die Filtrate zinkfrei. Doch läßt sich Zink durch einmalige Fällung höchstens von der zwei- bis dreifachen Menge Nickel oder Eisen trennen; bei unbekannten Mengen der zu trennenden Metalle empfiehlt es sich, so zu arbeiten, daß sicher alles Zink gefällt wird, u. die Fällung zu wiederholen, da es leichter ist, geringere Mengen von Ni usw. von Zn zu trennen, als umgekehrt. Bei Kobalt darf die von Treadwell angegebene Metallkonzentration nur halb so groß gewählt, der Säuregehalt jedoch nicht reduziert werden. Nach dieser Methode gefälltes ZnS ist leicht filtrierbar. — Welche von den verschiedenen Methoden zu wählen ist, richtet sich nach den Umständen. (Z. f. anal. Ch. **46**. 93—106. Febr.-März. Freiberg i/S. Chem. Lab. d. K. Bergakademie.) Dittrich.

G. **Guérin**, *Über die häufige Gegenwart einer Spur von Zink in den käuflichen Alkoholen und über ein Mittel zu ihrem Nachweis.* Die im Handel befindlichen rektifizierten Äthyl- und Methylalkohole zeigen häufig eine schwach saure Rk. Das Aufbewahren der Alkohole in Zinkgefäßen, häufig schon das Umfüllen derselben in solche Behälter genügt, die Alkohole zinkhaltig zu machen. Zum Nachweis des Zn gibt man 2—3 ccm einer Urobilin-Chloroformlsg. in ein konisches Gefäß, gießt 25—50 ccm des fraglichen A. und das halbe Volumen dest. W. hinzu und versetzt

das Gemisch mit 3 oder 4 Tropfen NH_3. Bei Ggw. von mindestens $^5/_{100}$ mg Zn beobachtet man im auffallenden Licht eine deutliche, grüne Fluorescenz, während im durchfallenden Licht die Fl. eine rosa Färbung erkennen läßt. Die notwendige Urobilin-Chloroformlsg. erhält man dadurch, daß man einen urobilinreichen Harn (solchen von Fieber- oder Cirrhosekranken) mit HCl ansäuert, mit Chlf. ausschüttelt, das Chlf. mit salzsäurehaltigem W. wäscht, filtriert und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. (J. Pharm Chim. [6] **25**. 97—98. 1/2. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Vladimir Staněk, *Über die quantitative Bestimmung von Cholin und Betain in pflanzlichen Stoffen und einige Bemerkungen über Lecithine.* (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **31**. 316—26. — C. **1906**. II. 631.) RONA.

Manfred Bial, *Bemerkungen zu der Arbeit von Fritz Sachs: „Farbenreaktionen der Pentosen“.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 383; C. **1906**. II. 1527.) Es ist nicht zulässig, zur Prüfung des Pentosereagens den Gehalt an l-Arabinose heranzuziehen. Vfs. Reagens reagiert scharf auf Pentosurieurin, nicht aber auf l-Arabinose. (Biochem. Ztschr. **3**. 323—25. 22/2. [7/1.].) RONA.

C. J. Lintner, *Über die Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste durch Polarisation.* Vf. hat das Verf. von DUBRUNFAUT (TOLLENS, Hdb. d. Kohlehydrate **1888**. 186), bzw. EFFRONT (Mon. scient. **1887**. 538), die Polarisation zur Best. der Stärke in Gerste heranzuziehen, in folgender Weise modifiziert: 5 g der fein gemahlenen Gerste werden mit 20 ccm Wasser gut verrieben, hierauf 40 ccm HCl (D. 1,19) hinzugegeben und innig gemischt. Ist der anfangs hellgelbe, dickflüssige Brei nach etwa $^1/_2$ Std. dunkler und dünnflüssiger geworden, so spült man die Fl. mit HCl (D. 1,125) in ein 200 ccm-Kölbchen, setzt 10 ccm einer 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. zu und füllt mit verd. HCl bis zur Marke auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter und polarisiert das vollkommen klare Ftltrat im LAURENTschen Halbschattenspp. mit Na-Licht. Vf. bedient sich eines Patentbeobachtungsrohres von SCHMIDT u. HÄNSCH, bei welchem, da es an einem Ende erweitert, Luftblasen aus dem Gesichtsfeld entfernt werden. Die Berechnung des Gehaltes an Stärke (c) in 100 ccm der Lsg. erfolgt nach der Formel $c = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha]_D}$ (α = Drehungswinkel, l = Rohrlänge in dcm, $[\alpha]_D = 200,3^\circ$ das spezifische Drehungsvermögen der Gerstenstärke). Den Stärkegehalt der Gerste in Prozenten erhält man durch Multiplikation von c mit 40 oder von α mit 9,985. Vf. bringt Beleganalysen und spricht sich dahin aus, daß das Verf. keineswegs den wahren Stärkegehalt, aber hinreichend genaue Werte liefert. (Z. f. ges. Brauw. **30**. 109—11. 22/2. München. Gärungschem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) GEITZ.

F. Weehuizen, *Über die Van Deensche Blutreaktion.* Die Blaufärbung der Guajactinktur bei der so sehr empfindlichen VAN DEENschen Blutrk. ist die Folge eines Oxydationsprozesses, der durch das O-Atom verursacht ist, das aus dem durch Einw. von Luftsauerstoff auf Terpentinöl gebildeten Aldehydwasserstoffsuperoxyd frei geworden ist. Dabei funktioniert der Blutfarbstoff als Sauerstoffüberträger. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 194—98. 23/2. 1907. [Dez. 1906.] Samarang.) LEIMB.

Paul Bohrisch, *Über die Verseifung des Bienenwachses.* (Vergl. BUCHNER, S. 911.) Vf. spricht sich dahin aus, daß einzelne Wachssorten selbst bei Anwendung hochprozentig. (96%ig. A.) alkoh. Kalilauge in genügendem Überschuß nach 1-stdg. Kochdauer noch nicht vollständig verseift sind. (Chem.-Ztg. **31**. 191. 20/2. [9/2.] Dresden.) GEITZ.

Georg Buchner, *Über die Verseifung des Bienenwachses.* (Vgl. vorst. Ref.) BOHRISCHs geringen Mehrverbrauch an KOH bei mehrstünd. Verseifung hält Vf. zur Beurteilung einer Wachssorte für unwesentlich. Bei der Analyse eines so uneinheitlichen Körpers, wie Bienenwachs, will man keine absol. Werte erhalten, sondern schätzt das Material nach relativen Zahlen, die bei einheitlichen Arbeitsmethoden resultieren. Der Mehrverbrauch an KOH bei mehrstünd. Verseifung spricht nicht für schwerer hydrolysierbare Wachsarten, sondern ist bedingt durch die Anwesenheit gewisser, schwer verseifbarer, unwesentlicher Nebenbestandteile (vielleicht lactonartiger Anhydride) einzelner Wachssorten. (Chem.-Ztg. **31**. 270 bis 271. 13/3. [28/2.] München.) GRITZ.

Luciano Rossi, *Neuer Nachweis von Indican im Harn mit Alkalipersulfaten.* Die Rkk. zum Nachweis von Indican gründen sich auf die Zers. des letzteren mit einer starken Mineralsäure u. darauffolgende Oxydation des Zers.-Prod. zu Indigorot oder -blau, das dann mit Chlf. extrahiert wird. Die CAROsche S. erwies sich nach Verss. von Vf. wegen ihres zu starken Oxydationsvermögens als nicht geeignet für diesen Zweck, wohl aber Persulfate in wss. Lsg., besonders Ammoniumpersulfat. Vf. verfährt folgendermaßen: I. 5—6 ccm Harn werden tropfenweise mit konz. H_2SO_4 bis zur schwach roten Färbung versetzt, darauf durchgeschüttelt, in fließendem W. gekühlt und schließlich mit einem Tropfen einer 10%ig̈en Persulfatlsg. und 1—2 ccm Chlf. versetzt. Man schüttelt 2—3-mal um, worauf bei Ggw. von Indican das Chlf. blau oder rot gefärbt erscheint. Noch besser ist II. zu 5—6 ccm Harn eine gleiche Menge konz. HCl und einen Tropfen einer 10%igen Persulfatlsg. zu geben, worauf bei Anwendung von Ammoniumpersulfat bei Ggw. von Indican sogleich eine blauviolette Färbung eintritt. Man schüttelt mit 1—2 ccm Chlf. um, das sich je nach der Menge des vorhandenen Indicans mehr oder weniger blau färben wird. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 877—79. 16/2.) ROTH-Cöthen.

Olof Hammarsten, *Weiteres über die Zuverlässigkeit der Alménschen und der Worm-Müllerschen Zuckerprobe.* Erwiderung auf die polemischen Bemerkungen von E. PFLÜGER (S. 590). (PFLÜGERs Arch. **116**. 517—32. 7/3.) RONA.

Eduard Pflüger, *Schlußwort über die Zuverlässigkeit der beiden Zuckerproben von Hammarsten-Nylander und Worm-Müller.* Erwiderung auf die obige Arbeit (s. vorstehendes Referat) von HAMMARSTEN. (PFLÜGERs Arch. **116**. 533—42. 7/3. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

M. H. Webster und **R. C. Pursel**, *Die Bestimmung von Strychnin in Nux vomica durch das Salpetersäureverfahren.* Vff. haben das U. S. P.-Verf. zur Best. von Strychnin in folgender, etwas veränderten Form angewandt und gute Erfolge in ziemlich weiten Temperaturgrenzen erzielt: Löse den Alkaloidrückstand in 15 ccm 3%ig. H_2SO_4, gib zu dieser Lsg. 3 ccm einer Mischung gleicher Volumina HNO_3 (D. 1,4) und destillierten W., füge dann 1 ccm einer 5%ig. wss. $NaNO_2$-Lsg. hinzu, bewege die Fl. kurze Zeit und setze sie genau 30 Min. beiseite, um sie nur dreimal währenddem aufzurühren. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 1—7. Jan. New-York. 91 Fulton Street.) LEIMBACH.

H. M. Gordin, *Die Bestimmung des Strychnins in Nux vomica.* Vf. legt Verwahrung dagegen ein, daß die vielfach scharf kritisierte U. S. P.-Methode der Strychninbest. mit der von ihm (Proc. Am. Ph. A. **1902**. 336; Arch. der Pharm. **1902**. 641) angegebenen identifiziert wird. Vf. hat l. c. HNO_3 D. 1,42 angewandt und etwas Amylalkohol zugesetzt. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 61—62. Febr. Northwestern. Univ. School of Pharmacy.) LEIMBACH.

E. H. Farr u. **R. Wright**, *Die Opiumprobe, eine Bemerkung zu dem offizinellen Verfahren bei der Bestimmung von Morphin in Opium und Opiumtinktur.* Vff. unterziehen das offizinelle Verf. der Morphinbest. im Opium einer ausführlichen Besprechung und empfehlen folgende Änderungen: a) Zur *Opiumprobe* nehme man 8 g Opium, 2 g $Ca(OH)_2$ und 80 ccm W. und filtriere 51 ccm entsprechend 5 g Opium ab. — b) Bei der Prüfung der *starken Opiumtinktur* arbeite man in 40 statt 80 ccm, verdampfe bis auf 10, oder bis aller A. abgetrieben ist, füge 1 g $Ca(OH)_2$ hinzu, zerreibe gut, verdünne auf 42 ccm, filtriere 25 ccm ab entsprechend 25 ccm starker Tinktur u. verwende 0,2 g Rohmorphin zur Titration. — c) Für die Unters. der *Mustertinktur* gilt dasselbe wie für b); nur verdünne man auf 41,5 ccm u. nehme 0,15 g Rohmorphin zur Titration. — d) Beim *fl. Opiumextrakt* verdünnt man auf 41 ccm u. verfährt sonst nach c). — e) Vom *festen Extrakt* nimmt man 2,5 g, löst in 20 ccm h. W., läßt erkalten, mischt mit 1 g $Ca(OH)_2$, verdünnt auf 51 ccm, filtriert 40 ccm entsprechend 2 g Extrakt ab und verwendet 0,3 g Rohmorphin zur Titration. (Pharmaceutical Journal [4] **24**. 164—69. 16/2. [12/2.*].) LEIMBACH.

Technische Chemie.

Konrad W. Jurisch, *Ammoniaksodaindustrie.* Bericht über die Entwicklungsgeschichte des Systems HONIGMANN u. der von diesem sich ableitenden Systeme. (Die Chem. Ind. **30**. 6—12. 1/1. 38—46. 15/1.) BLOCH.

A. Hanisch, *Versuchsergebnisse mit Beton.* Die Festigkeit der aus Betonblöcken sehr vorsichtig herausgearbeiteten Würfel weicht nicht wesentlich von der Festigkeit der in gleicher Größe gestampften Würfel ab. Bei Verwendung bestimmter Zemente kann Beton in längeren Zeiträumen eine bedeutende Festigkeitszunahme erfahren. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **16**. 225—28. Februar. Wien. Versuchsanst. f. Bau- u. Maschinenmaterial.) LEIMBACH.

René Duchemin, *Studium über die Beschaffenheit der Alkohole, die zur Denaturierung verwandt werden.* Vf. gibt eine Übersicht über die diesbezüglichen Unterss., die schon im einzelnen (vgl. Vf., Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 165; **8**. 237; C. **1904**. I. 1583; **1905**. II. 1056; Vf. u. DOURLEN, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1466; C. **1905**. II. 113; Vf. und CAROLL, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 140; C. **1906**. II. 1293, sowie G. HEINZELMANN, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**. 399; **28**. 368; C. **1904**. II. 1099; **1905**. II. 1396) referiert worden sind. Für erforderlich hält Vf., aus dem A. die Aldehyde und Essigester zu entfernen, aus dem Regieholzgeist die Methylacetate zu beseitigen u. die Dest.-Punkte des Regiebenzins anders festzusetzen. Die infolge des Gehaltes an Verunreinigungen minderwertigen Alkohole können zur Darst. von Firnissen u. Lacken verwandt werden, wo die Ggw. von Aldehyden und Estern nicht störend wirkt. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 437—43. Dez. 1906.) ROTH-Cöthen.

C. F. Lorenz, *Über Wirkungen der elektrischen Entladung auf die Acetylenflamme.* Bei Leuchtgas und noch mehr bei Acetylen wird die Flamme weißer und heller, wenn man einen Wechselstrom hindurchschickt. Daneben findet sehr starke Rußbildung statt. Letzteres wird vermieden, wenn man die Elektroden in den äußeren, nicht leuchtenden Flammenkegel bringt. Bei jedem Entladungsdurchgang wird die Flamme verkürzt u. aufgehellt. In einem Falle steigt die Helligkeit der Flamme von 7,5 Normalkerzen auf 38,0. Bei dem Maximum werden 122 Watt an die Flamme abgegeben. Das Licht ist sehr reich an violetten Strahlen. Als Telephonempfänger

ist die Flamme gut verwendbar. (Physikalische Ztschr. 8. 20—23. 1/1. 1906. [Sept. 1906.] Jowa City. State Univ. of Jowa.) W. A. ROTH-Greifswald.

Dubrisay, *Notiz über die Fabrikation der Zündhölzer.* Die Zündhölzchen mit chlorathaltiger Zündmasse werden, wenn sie nach dem Eintauchen in beschleunigter Weise bei höherer Temperatur getrocknet werden, bekanntlich explosiv, d. h. sie spritzen beim Anzünden. Durch einen Zusatz von Leim wird dieser Übelstand gemildert, aber nicht völlig beseitigt, da ein zu starker Zusatz die Hölzchen schwer entzündlich macht. Vf. hat diese Frage experimentell geprüft und festgestellt, daß die Explosivität auf einen zu großen Wasserverlust während des Trocknens zurückzuführen sein dürfte, da ein Zusatz von Substanzen, welche auch bei höherer Temperatur W. zurückzuhalten vermögen, die Explosivität beseitigte. Die besten Resultate wurden durch einen Zusatz von 0,5—1% $FeSO_4$ erzielt. Diese Eigenschaft des $FeSO_4$ läßt sich durch seine Einw. auf den Leim der Zündmasse erklären, insofern als die aus $FeSO_4$ und Gelatine entstehende Verb. eine ziemlich beträchtliche Menge von Konstitutionswasser zurückhält, die auch bei relativ hoher Temperatur nicht entweicht. Aluminiumsulfat wirkt in gleicher Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 37—40. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 179513 vom 20/6. 1905. [4/12. 1906].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen.* Das Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß die Chlorverbb. des Arsens in dampfförmigem Zustande von Ölen mit großer Energie aufgenommen werden, und besteht darin, die besagten Arsen in Form von Chlorverbb. enthaltenden *Salzsäuregase*, insbesondere die der Sulfatöfen, nach ihrer Entwässerung *mit Öl*, vorteilhaft *Mineralölen, zu waschen.* Dabei werden außer den Arsenverbb. auch die übrigen Verunreinigungen der technischen Salzsäuregase, wie z. B. Schwefelsäure, von dem Öl zurückgehalten. Außer den aus KW-stoff bestehenden Mineralölen lassen sich auch *Glyceride* und sonstige ölartige Körper zu dieser Waschung verwenden. Die in das Öl übergegangenen Verunreinigungen lassen sich durch Waschen mit W. zum größten Teil daraus entfernen, worauf das Öl für weitere Reinigung der Gase wieder verwendet werden kann. Fette Öle (Glyceride) nehmen, wie bereits bemerkt, die Chlorverbb. des Arsens in gleicher Weise auf, wie die anderen Öle, bieten aber beim späteren Reinigungsprozeß mit W. Schwierigkeiten.

Kl. 12i. Nr. 179514 vom 27/8. 1905. [4/12. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179513 vom 20/6. 1906; vgl. vorstehend.)

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigem Zustande enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen.* Beim Waschen des Waschöles mit W. zwecks Entfernung der aus den Salzsäuregasen aufgenommenen Verunreinigungen bleiben geringe Mengen Arsen im Öl zurück; dieser restliche Arsengehalt läßt sich nun jedoch vollständig dadurch

entfernen, daß man das Öl mit W., dem eine entsprechende Menge *Ätzkalk* zugesetzt wurde, wäscht. Hierauf setzt man so viel Salzsäure zu, als zur Lsg. des event. noch in dem Öl enthaltenen (überschüssigen) Ätzkalkes erforderlich ist.

Kl. 12i. Nr. 179588 vom 15/4. 1903. [7/12. 1906].

Hermann Hilbert und Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heufeld, Oberbayern, *Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren unter Benutzung von frisch abgerösteten Kiesabbränden als Kontaktsubstanz.* Diese aus Kontakt- und darüber angeordnetem Kiesröstofen bestehende Vorrichtung unterscheidet sich von den bekannten dieser Art dadurch, daß zwischen dem Röst- u. dem Kontaktraum ein gegen diese durch einen Rost, bezw. einen Schieber, ein Ventil od. dgl. abgegrenzter, zweckmäßig trichterartig gestalteter Raum für die abgeröstete Charge geschaffen ist, in welchen die für den Röstprozeß notwendige Luft einströmt, u. aus welchem die Kiesabbrände bei geöffnetem Schieber od. dgl. in den darunter liegenden schachtartigen Kontaktraum fallen, den die Abbrände allmählich im Gegenstrom zu den am unteren Ende dieses Schachtes aus dem Röstraum zugeführten Röstgasen durchwandern. Da die aus dem Röstraum abziehenden h. Röstgase, um in den Kontaktraum zu gelangen, erst einen Kanal von der Länge des letzteren in absteigender Richtung passieren müssen, ist es ausgeschlossen, daß die Kontaktsubstanz von Stichflammen getroffen wird.

Kl. 12i. Nr. 179781 vom 27/7. 1901. [14/12. 1906].

Alfred Krause, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Magnesiumsuperoxyd unter Anwendung von Ammoniumsalzen.* Das Verf. bezweckt die Zers. des bei der Umsetzung von *Natriumsuperoxyd* mit lösl. *Magnesiasalzen* gebildeten *Magnesiumsuperoxyd* durch das W. möglichst zu verhüten, was dadurch erreicht wird, daß man das Reaktionsgemisch von lösl. Magnesiumsalzen u. Natriumsuperoxd, aus welchem im Verlaufe einer gewissen Zeit der magnesiumsuperoxydhaltige Nd. entsteht, während des Ablaufes dieser Rk. mit einer bestimmten Menge von *Ammoniumsalzen* versetzt und diese an dem Vorgang der Superoxydbildung teilnehmen läßt. Es empfiehlt sich, das neue Verf. mit dem des Pat. 168271 (vgl. C. **1906**. I. 1198) in der Weise zu vereinigen, daß man das fertige konz. Reaktionsgemisch des Magnesiumsuperoxds mit den Natrium- und Ammoniumsalzen zunächst überhaupt nicht auswäscht, sondern für sich — nach dem Abpressen von überschüssiger Fl. — bei gelinder Wärme eintrocknet, sodann pulvert und nun erst die wasserlösl. Salze durch Auswaschen entfernt. Auf diesem Wege gelingt es leicht, ein Erzeugnis von hohem Wirkungswerte zu erhalten. Die Wirkung der Ammoniumsalze ist hierbei augenscheinlich eine dreifache: 1. Sie wirken magnesialösend, verhindern also, daß das ausfallende Superoxyd durch nebenher gebildetes Magnesiumhydroxyd allzu stark verunreinigt wird, indem sie dieses in Lsg. halten. 2. Sie heben zum Teil auch die zersetzende Wrkg. des W. auf das feuchte Superoxyd auf, da sie mit dem entstehenden Reaktionswasser sofort eine konz. Lsg. bilden. 3. Sie wirken durch die bei ihrer Lsg. eintretende Wärmeabsorption der Reaktionswärme des Natriumsuperoxyds entgegen, verhindern also eine schädliche Erwärmung des Reaktionsgemisches.

Kl. 12i. Nr. 179771 vom 18/6. 1905. [14/12. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Bei dem bekannten DUPREYschen Verf. zur Darst. von *Wasserstoffsuperoxyd* trägt man *Bariumsuperoxyd* in kleinen Mengen in kohlensäurehaltiges W., so daß CO_2 immer im Überschuß bleibt. Dieses Verf. führt aber nicht zu konz. BaO_2-Lsgg., was

darauf zu beruhen scheint, daß, nachdem man einiges Bariumsuperoxyd in die wss. Lsg. die mit Kohlensäure übersättigt ist, eingetragen hat, sich l. Bariumbicarbonat gebildet hat, welches beim Zusammentreffen mit neuen Mengen Bariumsuperoxyd sich in unl. Bariumcarbonat umsetzt, welches sich so fest auf das Bariumsuperoxyd absetzt und dieses so umhüllt, daß es der Einw. neuer Mengen Kohlensäure nicht mehr zugänglich ist. Die Umsetzung des Bariumsuperoxyds mittels Kohlensäure in Wasserstoffsuperoxyd läßt sich nun dadurch zu einer fast quantitativen Rk. gestalten, wenn man nicht die Kohlensäure im Überschuß hält, sondern das Bariumsuperoxyd. Hierbei bildet sich nämlich *Bariumpercarbonat*, eine verhältnismäßig beständige, neue Verb.; es setzt sich also bei dieser Arbeitsweise kein fremder Nd. auf das Bariumsuperoxyd an und hüllt dasselbe ein, sondern das ganze Bariumsuperoxyd geht in Bariumpercarbonat über. Bei der weiteren Einw. von neuen Mengen Kohlensäure tritt dann weitere Zers. des gebildeten Bariumpercarbonats in Bariumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd ein, wahrscheinlich unter vorheriger B. des wasserlöslichen Bariumbicarbonats. Danach arbeitet man also nach dem neuen Verf. wesentlich so, daß man die Kohlensäure in dem Maße zur Einw. bringt, daß die Lsg. zunächst möglichst lange alkalisch bleibt.

Kl. 12i. Nr. 179826 vom 3/3. 1905. [17/12. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Das bisher unbekannte *Bariumpercarbonat* (vgl. Pat. 179771 vorstehend), welches man durch Umsetzung gleicher Mol. von Bariumsuperoxyd oder Bariumsuperoxydhydrat und Kohlendioxyd bei niederer Temperatur erhalten kann, eignet sich in vorzüglicher Weise zur Herst. von Wasserstoffsuperoxyd, indem man es nur mit W. oder mit W. und S. zu behandeln hat, wobei es im Sinne folgender Gleichungen Wasserstoffsuperoxyd und Bariumcarbonat, oder unter Entweichen von Kohlendioxyd, das Bariumsalz der zugesetzten S. liefert.

$$BaCO_4 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$
$$BaCO_4 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2 + CO_2.$$

Da die hierbei gebildeten Bariumsalze unl. sind, so erhält man auf diese Weise sogleich reine Lsgg. von *Wasserstoffsuperoxyd*, was bei der analogen Darst. aus *Natriumpercarbonat* (vgl. TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1544) nicht der Fall ist.

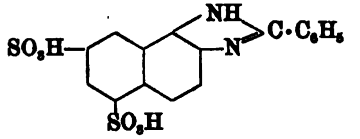
Kl. 12i. Nr. 180052 vom 28/9. 1905. [29/12. 1906].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zum Konzentrieren von Salpetersäure durch Elektrolyse.* Dieses elektrolytische Verf. zur *Konzentration von Salpetersäure* bis zu jeder Konzentration u. selbst bis zu *reinem Monohydrat* ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Elektrolyse verd. Salpetersäure an der Kathode entstehenden *Stickstoffoxyde* in die die Anode umgebende Salpetersäure geleitet werden, wo sie sich lösen und durch den an der Anode entstehenden Sauerstoff zu Salpetersäure oxydiert werden. Hierbei ist es vorteilhaft, daß die Stickstoffoxyde vor ihrem Eintritt in die die Anode umgebende Salpetersäure eine Kühlvorrichtung passieren in solcher Weise, daß das in dem Gasgemisch enthaltene Stickstoffdioxyd verflüssigt wird und so in fl. Form in die die Anode umgebende Salpetersäure tropft. Das Stickstoffdioxyd vermischt sich nämlich in fl. Form sehr leicht mit der Anodenflüssigkeit, während gasförmiges Stickstoffdioxyd verhältnismäßig schwer in der Salpetersäure l. ist, man ist also dann gezwungen, unter erhöhtem Druck zu arbeiten. Dabei wird das Verf. so geleitet, daß an der Kathode die Konzentration der S. nicht so weit heruntergeht, und andererseits die Stromstärke nicht so hoch bemessen wird, daß Wasser-

stoff entsteht. Es wird vielmehr nur auf Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd gearbeitet, eine Arbeitsweise, für welche sowohl bezüglich der Konzentration der zu verarbeitenden S., als auch bezüglich der anzuwendenden Stromstärke immerhin ein sehr weiter Spielraum besteht. Die zu konzentrierende S. wird am besten vorher mit Stickoxyden gesättigt, damit der an der Anode entw. Sauerstoff dort gleich oxydierbare Bestandteile vorfindet u. so am Entweichen verhindert wird, bis Stickoxyd von der Kathode herankommt.

Kl. 12p. Nr. 181178 vom 30/11. 1905. [7/2. 1907].

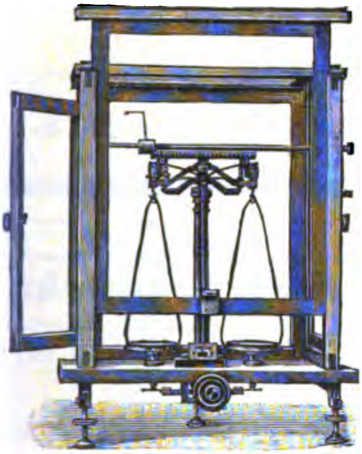
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von μ-substituierten Derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure.* Durch Pat. 167139 (vgl. C. **1906**. I. 797) ist ein Verf. zur Darst. von Aminooxyderivaten des Phenylnaphthimidazols geschützt, welches darin besteht, daß man solche Aminophenylnaphthimidazoldisulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, bei welchen zum Aufbau Nitroderivate des Benzaldehyds verwendet wurden. Es hat sich nun gezeigt, daß die Verschmelzung zu Oxyderivaten auch bei μ-substituierten Derivaten der *1,2-Naphthimidazol-5,7-disulfosäure* gelingt, welche nicht mittels Nitroderivaten des Benzaldehyds aufgebaut sind, sondern unter Anwendung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden, von denen die letzteren entweder keine Substituenten oder andere als die Nitro-, bezw. Aminogruppe enthalten. Zur Darst. von *μ-Phenyl-1,2-naphthimidazol-5,7-disulfosäure* (nebensteh. Formel) erhitzt man entweder eine saure Lsg. von *1,2-Diaminonaphthalin-5,7-disulfosäure* mit *Benzaldehyd*, oder man kombiniert die Diazoverb. aus p-Nitranilin mit 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure, erwärmt die rote Lsg. des Azofarbstoffs mit Benzaldehyd; es bildet sich zunächst die dunkelviolett gefärbte Benzylidenaminoazoverb., die sich beim Kochen schnell in das farblose Triazinderivat umlagert. Beim Erkalten scheidet sich eventuell nach Zusatz von wenig Kochsalz die *Phenylnaphthodihydro-α-triazin-5,7-disulfosäure* ab; gelbliche Krystalle (aus h. W.), wl. in k. W.; das neutrale Na-Salz ist sll. in W. Bei der Einw. von Eisen und Salzsäure findet Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitige Spaltung in p-Phenylendiamin und *Phenyl-1,2-naphthimidazol-5,7-disulfosäure* statt, die aus der durch Soda vom Eisen befreiten, mit Salzsäure angesäuerten h. Lsg. in feinen Nädelchen, vermutlich als Mononatriumsalz, krystallisiert; in k. W. wl.; das neutrale Na-Salz ist ll. mit grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 160—180° entsteht *μ-Phenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure*, ein fast weißes Pulver, wl. in W., ll. in Alkalien. Die Patentschrift enthält auch ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *μ-Methyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure*, unl. in W., ll. mit blauer Fluorescenz in kohlensauren oder kaustischen Alkalien, ferner von *μ-3-Sulfophenyl-1,2-naphthimidazol-5,7-disulfosäure*, farbloses, in W. sll. Pulver, aus saurer Lsg. aussalzbar, aus *3-Sulfo-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1,2-naphthodihydrotriazin-5,7-disulfosäure* (rötlichgelber Körper). Beim Verschmelzen mit 60%igem Kali entsteht aus der Naphthimidazoldisulfosäure *μ-3-Sulfophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure*. Analog ist die Darst. von *μ-4-Oxyphenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure* aus *p-Oxybenzaldehyd* und von *μ-6-Oxy-3-methylphenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure* aus *Oxytoluylaldehyd* ($CHO : CH_3 : OH = 1 : 3 : 6$). In sodaalkal. Lsg. verbinden sich die Oxyimidazolsulfosäuren mit Diazoverb. unter B. von rein roten bis blauen Azofarbstoffen, die alle substantiven Charakter besitzen.



Schlufs der Redaktion: den 18. März 1907.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original - Sartorius - Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

[127]

Für Neuanlagen.

Elektrische Energie
für Nachtbetrieb in großen Quantitäten außerordentlich billig abzugeben. Sonstige Verhältnisse außerordentl. günstig. Näheres unter **B. L. 3613** durch **Rudolf Mosse, Breslau.** [169]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,
Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.
Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flußspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen Dampfüberhitzer Dampfkessel Destillierblasen Duplexpumpen Eisenguss aller Art	Eis- u. Kühlmaschinen Extraktions-Apparate Filterpressen Gas-Kompress. u. -Verflüssigungspumpen Hydraulische Pressen Hydraul. Pumpwerke	Kesselschmiede-Arbeiten Kompressoren Luftpumpen Membranpumpen Pumpen aller Art Rührwerksapparate	Vakuum-Apparate Vakuum-Trockenschränke u.-Trockenapparate Vorwärmer Wasserreinigungen Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes Lager für Laboratoriumsbedarf. [189]

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Preussischer Beamten-Verein
zu Hannover.
Lebensversicherungsverein auf Gegenseitigkeit.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.) [118]

Lebens-, Kapital- (Aussteuer- und Militärdienst-), Leibrenten- und Begräbnisgeld-Versicherungs-Anstalt für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunal- etc. Beamten, Geistlichen, Lehrer, Rechtsanwälte, Ärzte, Tierärzte, Apotheker, Chemiker, Redakteure, Ingenieure und geprüften Baumeister, sowie für Privatbeamte in gesicherten Stellungen.

Keine bezahlten Agenten und infolgedessen niedrige Verwaltungskosten.

Versicherungsbestand Ende Januar 1907: 78370 Versicherungen über 298733150 Mk. Kapital und 1019397 Mk. 80 Pf. jährliche Rente.

Reiner Zugang im Monat Januar 1907: 474 Versicherungen über 2984800 M. Kapital und 7420 M. jährliche Rente.

Vermögensbestand 108461000 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. **Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.**

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch

Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.

Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 15. S. 1085—1164.

1907. Bd. I. 10. April.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Hughes (R. M.) u. Barrow (C.), Vorrichtung zum Füllen von Flaschen aus Ballons 1085.

Ubbelohde (L.), Abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarer Leere 1085.

White (W. P.), Konstanz von Thermoelementen 1086.

Fraps (G. S.), Fettextraktionsapp. 1086.

Müller (F. C. G.), Versuchsanordnung zur Synthese von HCl und H_2O 1086.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Zenghelis (K. D.), Materie, Energie und Äther 1087.

Traube (I.), Volumen und Valenz. Atom und Elektron 1087.

Gutbier (A.) u. Flury (F.), Stellung des Tellurs im period. System 1087.

Skrabal (A.), Zeitlicher Verlauf der chem. Rkk. 1087.

Jänecke (E.), Darstellungsform der Van't Hoffschen Unterss. über ozeanische Salzablagerungen 1087.

Minet (A.), Atomgewichte als Funktionen ihres Platzes in der Reihe ihrer wachsenden Werte 1087.

Lumsden (J. S.), Flüssigkeitsvolumen gelöster Stoffe 1088.

Svedberg (T.), Stabilität kolloidaler Lsgg. 1088.

Billitzer (J.), Stabilität kolloidaler Lsgg. 1088.

Svedberg (T.), Elektrische Kolloidsynthese 1089.

Einstein (A.), Brownsche Bewegung 1090.

Eykman (P. H.) und Trivelli (A. P. H.), Lichtwrkg. auf photograph. Platten 1090.

Becquerel (J.), Einfluß der Temperatur auf die Absorption in Krystallen. Magnetooptische Erscheinungnn bei der Temperatur der fl. Luft 1090.

Gruner (P.), Radioaktive Zers. 1091.

Jüttner (F.), Zusammenhang der thermodynam. Hypothese von Nernst mit dem Koppschen Gesetz 1091.

Sackur (O.), Thermodynam. Hypothese und Koppsches Gesetz 1091.
Bose (E.), Thermodynamik inhomogener Gemische 1091.
Baume (G.) u. Tsakalotos (D. E.), Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur und Best. der ebullioskop. Konstanten 1092.

Anorganische Chemie.

Burrows (G. H.), Entwicklung von O aus Na_2O_2 1092.
Grunmach (L.), Best. der Oberflächenspannung von fl. O und N 1092.
Drucker (K.), Beweglichkeit von Ionen in Wasser 1092.
Wilson (F. R. L.), Darst. von H_2S 1193.
Biltz (H.) u. Herms (P.), Salze der Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure 1093.
Kučera (B.), Zerstreuung der α-Strahlen in Metallen 1094.
Vitali (D.). Einw. von nasc. H auf Metallverbb. bei Ggw. von Arsensauerstoffverbb. 1095.
Copaux (H.), Struktur des regulären aktiven chlorsauren Na 1095.
Bredig (G.), Fränkel (W.) u. Wilke (E.), Kalkstickstoff 1095.
Plato (W.), Erstarrung von Salzgemischen und ihre thermischen Eigenschaften 1096.
Boltwood (B. B.), Zerfallsprodukte des Urans 1097.
Hewitt (J. Th.), Quecksilberoxychlorid 1097.
Divers (E.), Konstit. des Silbernitrits 1097.
Lüppo-Cramer, Verhalten von Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhalogenide 1098.
Smirnow (W.), Verteil. von $SnCl_4$ zwischen W. und Xylol 1098.
Ellis (H. R.), Darst. von $TiCl_4$ aus Rutil 1098.
Vanino (L.) und Hartl (F.), Rk. zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Ggw. v. NaOH 1099.

Organische Chemie.

Brühl (J. W.), Optische Wrkgg. aneinanderstoßender ungesätt. Atomgruppen 1099.
Le Bas (G.), Beziehung zwischen den Atomvolumina organ. Verbb. an ihrem Schmelzpunkt und ihren Wertigkeiten 1100.
Ahrens (F. B.), Octane aus Steinkohlenölen 1100.
Meunier (L.) u. Desparmet (E.), Rkk. des Natriumamids 1101.
Freundler (P.), Äthyläther des α,α-Dichlorisopropylalkohols; Dibromacetaldehyd 1102.
Henry (L.), Dimethylisopropylcarbinol 1102.
Paternò (E.) u. Spallino (R.), Konstit. des Dioxyäthylens 1103.
Kremann (R.), Wrkg. von H-Ionen bei der B. von sauren Alkylsulfaten aus den neutralen durch W. 1103.
Schmidt (O.), Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden 1104.
Piutti (A.) u. Magli (G.), Einfluß der Temp. und Konz. auf das Drehungsvermögen der wss. Lsgg. v. Monoalkylaspartaten 1105.
Fischer (E.) u. Schulze (A.), Derivate des d-Alanins 1106.
Windaus (A.), Einw. von Zinkhydroxydammoniak auf Zuckerarten 1107.
Berl (E.) u. Smith jun. (W.), Celluloseester 1108.
Stepanow (N.), Löslichkeit der Nitrocellulose 1109.
Dixon (A. E.) u. Hawthorne (J.), Einw. von Säurechloriden auf Thioharnstoffe 1109.
Berthelot, Vereinigung von C mit N 1111.
Werner (A.) u. Zinggeler (E.), Strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und HNO_2 1112.
Werner (A.) u. Dawe (K.), Diisorhodanatodipropylendiamin- und Dipropylendiamindiamminkobaltisalze 1114.
Werner (A.), Bräunlich (F.), Rogowina (E.) u. Kreutzer (Ch.), raumisomere Hexamminsalze 1114.
Kauffmann (H.), Vorlesungsvers. zur Auxochromtheorie. Sulfogruppe als Fluorogen. 1115.
Kauffmann (H.), Körperfarbe und Konstit. von Säuren, Salzen und Estern 1116.
Grandmougin (E.), Einw. von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze 1117.
Smiles (S.) u. Hilditch (Th. P.), Aromat. Selenoniumbasen 1117.
Naumann (A.), Müller (W.) u. Lantelme (E.), Hydrolyse von Natriumphenolat 1117.
Meyer (H.), Darst. von Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan 1118.
Jowett (H. A. D.) u. Pyman (F. L.), Derivate der Salicylsäure 1118.
Pollak (J.) u. Goldstein (J.), Fall von Alkylwanderung 1118.
Severin (E. C.), Dibromierte Phthalsäure. Kondensationsprodd. 1119.
Bentley (W. H.) u. Weizmann (Ch.), 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Methoxyphthalsäure 1120.
Bentley (W. H.), Robinson (R.) u. Weizmann (Ch.), 3-Hydroxyphthalsäure und 3-Methoxyphthalsäure 1120.
Green (A. G.), Farbe, Fluorescenz u. Konstit. 1121.
Piutti (A.), Derivate der 1,5-Aminosalicylsäure 1122.
Scholtz (M.) u. Wassermann (E.), Sterische Hinderung der o-Substituenten bei der Ringschließung 1122.
Brühl (J. W.), Optischer Einfluß der Konjugation ungesätt. Gruppen 1124.
Kondakow (J.) u. Schindelmeiser (J.), Synthet. und natürl. Phellandren 1124.
Reychler (A.), Anlagerung von Methylalkohol an Camphen u. Trimethyläthylen 1125.
Haller (A.) u. Weimann (Ch.), Darst. der Acylcampholsäureester; B. der Phenyloxyhomocampholsäure 1125.
Fahrion (W.), Autoxydation des Kolophoniums 1126.
Kaufler (F.), Räuml. Auffassung der mehrkernigen Verbb. 1126.
Bauer (H.) u. Moser (H.), C-Doppelbindung. Addition von Br 1127.
Margosches (B. M.), Konstit. der Alkalisalze des Phenolphthaleins; Verhalten des Phenolphthaleins gegen konz. Alkalilaugen 1128.

Sachs (F.), Berthold (E.) und Zaar (B.), 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure 1129.
Bentley (W. H.), Friedl (A.), Thomas (F.) und Weizmann (Ch.), Derivate des Naphthacenchinons 1131.
Scholl (R.) und Stegmüller (P.), Reduktionsprodd. des Indanthrens 1131.
Scholl (R.), Berblinger (H.) u. Künzel (A.), Reduktionsprodd. des Indanthrens 1133.
Klein (J.), Bromierung des Santonins 1134.
Plancher (G.) und Ponti (U.), Einw. von Chloroform auf das α-Methylindol u. Pyrrole 1135.
Ruhemann (S.), Dithioxanthoxalanil 1136.
Beck (Th. C.) und Pope (W. J.), Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in seine optisch-aktiven Komponenten 1136.
Jowett (H. A. D.) und Pyman (F. L.), Konstit. und physiolog. Wrkg. bei den Tropeinen 1136.
Thiele (J.) und Steimmig (G.), Siebengliedrige Ringe aus β-Diketonen und o-Diaminen 1138.

Physiologische Chemie.

Bütschli (O.), Einw. von konz. KOH- und K_2CO_3-Lsg. auf $CaCO_3$; Doppelsalze v. K_2CO_3 und $CaCO_3$ 1138. — Skelettsubstanz der Acantharia 1139.
Mörner (C. Th.), Organische Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts 1140.
Henry (V.), Koagulation des Kautschuksaftes; elastische Eigenschaften des Kautschuks 1140.
Henze (M.), Jodbindende Gruppe der natürlichen Jodeiweißkörper. Konstit. der Jodgorgosäure 1140.
Stoklasa (J.), Ernest (A.) u. Chocensky (K.), Glykolytische Enzyme im Pflanzenorganismus 1141.
Fincke (H.), Gehalt des Pfeffers u. Kakaos an Cellulose, Lignin und Cutin 1141.
Carles (P.), Fluor in Molluskenschalen 1141.
Reach (F.), Vork. von A. und Äthylester im Tierkörper 1141.
Erlandsen (A.), Lecithinartige Substanzen des Myocardiums und der quergestreiften Muskeln 1141.
Mays (K.), Enzyme des Pankreas 1143.
Lawrow (D.), Wrkg. des Pepsins resp. Labferments auf konz. Lsgg. der Prodd. der peptischen Verdauung d. Eiweißkörper 1143.
Salaskin (S.), Eiweißresorption im Magen des Hundes 1143.
Bogert (M. T.), Vergiftungsfall 1143.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bergell (P.) u. Laband (L.), Prüfung isotonischer Mineralwässer 1143.
Rousseau (E.), Sterilisation der Milch mittels wss. H_2O_2 1144.
Sidersky (D.), Physiko-chem. Konstanten der Fette 1144.
Neumann (R. O.), Bewertung des Kakaos als Nahrungs und Genußmittel 1144.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wyroubow (G.), Isomorphismus; Wachstum von Krystallen eines Stoffes auf Krystallen eines anderen 1145.
Cornu (F.), Pleochroismus durch orientierten Druck am blauen Steinsalz u. Sylvin 1145.
Ford (W. E.), Beryllkrystalle 1145.
Kunz (J.), Hämatit 1145.
Smith (G. F. H.), Paratacamit, ein neues Kupferoxychlorid 1145.
Baumhauer (H.), Verwachsung von Rutil und Eisenglanz 1145.
Beckenkamp (J.), Chalkopyrit 1145.
Hidden (W. E.) u. Warren (C. H.), Yttrocrasit, ein Yttrium-Thorium-Urantitanat 1146.
von Fedorow (E.), Erprobung des Limitgesetzes an Mursinskit 1146.
Aschan (O.), Bedeut. der wasserlösl. Humusstoffe für die B. der See- und Sumpferze 1146.
Schmidt (H. W.), Radioaktivitätsmessungen 1146.
Hatzfeld (C.), Roteisensteinlager an der Lahn 1146.
Voit (F. W.), Vork. von Kimberlit in Gängen und Vulkanembryonen 1147.
Loewinson-Lessing (F.), Petrographische Unterss. im Kaukasus 1147. — Petrograph. Exkursion auf den Tagil 1147.
Lauterborn (R.), Biolog. Unters. des Rheines 1148.
Marsson, Biolog. Unters. des Rheines 1148.

Analytische Chemie.

Jakob (G.), Bombenkalorimeter für feste und fl. Brennstoffe 1148.
Frank-Kamenetzky (A.), Anwend. des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe 1148.
Goldmann (F.), Gärungssaccharometer mit Glycerinindicator 1149.
Böhm (E.), Best. des Fluors in Fluoriden. 1149.
Gray (C. E.), Best. des W. in Butter 1149.
Lenoble (E.), Berechnung des Heizwertes von Brennstoffen 1150.
Perotti (R.), Bakteriolog. Bodenunters. 1151.
Kuckuk, Bakteriolog. und mikroskop. Unters. des Wassers 1151.
Biltz (W.), Ultramikroskop. Löslichkeitsbest. 1151.
Gutmann (A.), Nachweis von Thiosulfaten in Nahrungsmitteln, auch bei Ggw. von Sulfiten 1152.
Kortright (F. L.), Gebrauch von Porzellanschalen bei der Kieselsäurebest. 1152.
Randall (D. L.), Titration von Merourosalzen mit $KMnO_4$ 1152.
Faber (P.), Kolorimetr. Best. des Ti 1153.
Warren (C. H.), Best. von Niob und Tantal bei Ggw. von Ti 1153.
Browne (F.), Chinesisches Zinn 1153.
Doby (G.), Best. des Handelsformaldehyds; seine Anwend. als Beizmittel für Saatgut 1153.

Boulez (V.), Veresterung der tertiären Terpenalkohole, bes. des Linalools; Best. in äther. Ölen 1154.
Boswell (M. C.), Nachweis und Best. von α-Naphthochinon, β-Naphthochinon, Phthalon- und Phthalsäure 1154.
Van den Driessen Mareeuw (W. P. H.), Best. von Saccharin in Kakaopulver 1155.
Köhler (R.), Acidbutyrometr. Rahmfettbest. 1156.
Anderson (W. H.), Nachweis von Rohrzucker in Milch und Rahm 1156.
Schicht (H.) u. Halpern (K.), Best. der unverseifbaren Bestandteile in Fetten 1156.
Hodgson (T. R.), Nachweis und Best. von Cocosnußöl in Butter 1156.
Jean (F.) u. Frabot (C.), Fällung der färbenden Substanzen der Rotweine; Nachweis fremder Farbstoffe 1157.
Bauer (R.), Nachweis von Galaktose und Milchzucker im Harn 1157.
Coppalle, Lithoponeanalyse 1157.
Beadle (C.), Best. des Harzes in Papier 1158.
Vamvakas, Neßlersches Reagens zur Charakterisierung der Gelatine 1158.

Technische Chemie.

Lense (W. J.), Essigbildner 1158.
Muntz (A.) u. Lainé (E.), Abwässerreinigung 1158.
Tjaden u. Graepel, Bremische Abwässer 1159.
Löffler u. Kerp, Reinigung der Kanalisationswässer in einer biolog. Kläranlage 1159.
Reusch (K.), Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalkes 1160.
D'Ans (J.), B. von Estrichgips im Kolonnenapp. einer Ammoniaksodafabrik 1160.
Hermann (H.), Fundamentaleigenschaften der Tone 1160.
Claessen, Nitrierte Gewebe für Filtrierzwecke 1161.
Luck (K.), Reduzierendes Ätzverfahren auf Färbungen von Thioindigorot und Indigoblau 1161.
Erban (F.) u. Mebus (A.), Einfluß der Halogenwasserstoff- und -sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung 1161.
Lehmann (K. B.), Hygien. und techn. Eigenschaften v. Leinwand und Baumwollgewebe 1161.

Patente.

Shields (J.), Vorrichtung zum Reinigen heißer Gase, namentlich SO_2 1161*. — Reinigung von SO_2 für den Bleikammerprozeß 1162*.
Ireland (G. W.) und Sugden (H. St.), Gewinn. von NH_3 aus dem N der Luft durch Überleiten von Luft u. Wasserdampf über erhitzten Torf 1162*. 1163.*
Schmidt (O.), Darst. von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem N und Kohle 1163*.
Luckow (C.), Gewinnung schwer löslicher Verbb. der destillierbaren Schwermetalle 1163*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Entwicklung von gasförm. Formaldehyd aus polymerisiertem 1164*.
Ziegler (E.), Darst. eines lecithinhaltigen Präparates; Gewinnung von Lecithin 1164*.
Kalinowsky (T.), Zerkleinern v. Thomasschlacke durch Wasserdampf 1164*.

Namenregister.

Ahrens, F. B. 1100.
Anderson, W. H. 1156.
Aschan, O. 1146.
Barrow, C. 1085.
Bauer, H. 1127.
Bauer, R. 1157.
Baume, G. 1092.
Baumhauer, H. 1145.
Beadle, C. 1158.
Beck, Th. C. 1136.
Beckenkamp, J. 1145.
Becquerel, J. 1090.
Bentley, W. H. 1120. 1131.
Berblinger, H. 1133.
Bergell, P. 1143.
Berl, E. 1108.
Berthelot 1111.
Berthold, E. 1129.
Billitzer, J. 1088.
Biltz, H. 1093.
Biltz, W. 1151.
Böhm, E. 1149.
Bogert, M. T. 1143.
Boltwood, B. B. 1097.
Bose, E. 1091.
Boswell, M. C. 1154.
Boulez, V. 1154.
Bräunlich, F. 1114. 1115.
Bredig, G. 1095.
Browne, F. 1153.
Brühl, J. W. 1099. 1124.
Bütschli, O. 1138. 1139.
Burrows, G. H. 1092.
Carles, P. 1141.
Chocensky, K. 1141.
Claessen 1161.
Copalle 1157.
Copaux, H. 1095.
Cornu, F. 1145.
D'Ans, J. 1160.
Dawe, K. 1114.
Desparmet, E. 1101.
Divers, E. 1097.
Dixon, A. E. 1109.
Doby, G. 1153.
Drucker, K. 1092.
Einstein, A. 1090.
Ellis, H. R. 1098.
Erban, F. 1161.
Erlandsen, A. 1141.
Ernest, A. 1141.
Eykman, P. H. 1090.
Faber, P. 1153.
Fahrion, W. 1126.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1164.
v. Fedorow, E. 1146.
Fincke, H. 1141.
Fischer, E. 1106.
Flury, F. 1087.
Ford, W. E. 1145.
Frabot, C. 1157.
Fränkel, W. 1095.
Frank-Kamenetzky, A. 1148.
Fraps, G. S. 1086.
Freundler, P. 1102.
Friedl, A. 1131.
Goldmann, F. 1149.
Goldstein, J. 1118.
Graepel 1159.
Grandmougin, E. 1117.
Gray, C. E. 1149.
Green, A. G. 1121.
Gruner, P. 1091.
Grunmach, L. 1092.
Gutbier, A. 1087.
Gutmann, A. 1152.
Haller, A. 1125.
Halpern, K. 1156.
Hartl, F. 1099.
Hatzfeld, C. 1146.
Hawthorne, J. 1109.
Henri, V. 1140.
Henry, L. 1102.
Henze, M. 1140.
Hermann, H. 1160.
Herms, P. 1093.
Hewitt, J. Th. 1097.
Hidden, W. E. 1146.
Hilditch, Th. P. 1117.
Hodgson, T. R. 1156.
Hughes, R. M. 1085.
Ireland, G. W. 1162. 1163.
Jänecke, E. 1087.
Jakob, G. 1148.
Jean, F. 1157.
Jowett, H. A. D. 1118. 1136.
Jüttner, F. 1091.
Kalinowsky, T. 1164.
Karrer 1127.
Kaufler, F. 1126.
Kauffmann, H. 1115. 1116.
Kerp 1159.
Klein, J. 1134.
Köhler, R. 1156.
Kondakow, J. 1124.
Kortright, F. L. 1152.
Kremann, R. 1103.
Kreutzer, Chr. 1114. 1115.

Kučera, B. 1094.
Kuckuk 1151.
Künzel, A. 1133.
Kunz, J. 1145.
Laband, L. 1143.
Lainé, E. 1158.
Lantelme, E. 1117.
Lauterborn, R. 1148.
Lawrow, D. 1143.
Le Bas, G. 1100.
Lehmann, K. B. 1161.
Lenoble, E. 1150.
Lenze, W. J. 1158.
Löffler 1159.
Loewinson-Lessing, F. 1147.
Luck, K. 1161.
Luckow, C. 1163.
Lüppo-Cramer 1098.
Lumsden, J. S. 1088.
Magli, G. 1105.
Margosches, B. M. 1128.
Marsson 1148.
Mays, K. 1143.
Mebus, A. 1161.
Meunier, L. 1101.
Meyer, H. 1118.
Minet, A. 1087.
Mörner, C. Th. 1140.
Moser, H. 1127.
Müller, F. C. G. 1086.
Müller, W. 1117.
Muntz, A. 1158.
Naumann, A. 1117.
Neumann, R. O. 1144.
Paternò, E. 1103.
Perotti, R. 1151.
Piutti, A. 1105. 1122.
Plancher, G. 1135.
Plato, W. 1096.
Pollak, J. 1118.
Ponti, U. 1135.
Pope, W. J. 1136.
Pyman, F. L. 1118. 1136.
Randall, D. L. 1152.
Reach, F. 1141.
Reusch, K. 1160.
Reychler, A. 1125.
Robinson, R. 1120.
Rogowina, E. 1114. 1115.
Rousseau, E. 1144.
Ruhemann, S. 1136.
Sachs, F. 1129.
Sackur, O. 1091.
Salaskin, S. 1143.
Schicht, H. 1156.
Schindelmeiser, J. 1124.
Schmidt, H. W. 1146.
Schmidt, O. 1104. 1163.
Scholl, R. 1131. 1133.
Scholtz, M. 1122.
Schulze, A. 1106.
Severin, E. C. 1119.
Shields, J. 1161. 1162.
Sidersky, D. 1144.
Skrabal, A. 1087.
Smiles, S. 1117.
Smirnow, W. 1098.
Smith, G. F. H. 1145.
Smith jun., W. 1108.
Spallino, R. 1103.
Stegmüller, Ph. 1131.
Steimmig, G. 1138.
Stepanow, N. 1109.
Stoklasa, J. 1141.
Sugden, H. St. 1162. 1163.
Svedberg, T. 1088. 1089.
Thiele, J. 1138.
Thomas, F. 1131.
Tjaden 1159.
Traube, I. 1087.
Trivelli, A. P. H. 1090.
Tsakalotos, D. E. 1092.
Ubbelohde, L. 1085.
Vamvakas 1158.
Van den Driessen Mareeuw, W. P. H. 1155.
Vanino, L. 1099.
Vitali, D. 1095.
Voit, F. W. 1147.
Warren, C. H. 1146. 1153.
Wassermann, E. 1122.
Weimann, Ch. 1125.
Weizmann, Ch. 1120. 1131.
Werner, A. 1112. 1114.
White, W. P. 1086.
Wilke, E. 1095.
Wilson, F. R. L. 1093.
Windaus, A. 1107.
Wyroubow, G. 1145.
Zaar, B. 1129.
Zenghelis, K. D. 1087.
Ziegler, E. 1164.
Zinggeler, E. 1113.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

28. März 1907.

5d. M. 27930. **Kalisalzendlaugen**, Verfahren zur Beseitigung der — durch Verwendung vom Bergeversatz, bei dem das Wasser der Endlauge durch wasserentziehende Stoffe teilweise beseitigt wird. Dr. H. Mehner, Friedenau und Carl Pflock, Charlottenburg. 31/7. 1905.

8m. C. 14559. **Färben tierischer Fasern**, Verfahren zum — mit Sulfinfarbstoffen. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 24/4. 1906.

12e. J. 9018. **Extraktionsverfahren**, Louis Francis Jury, Vernaison, Frankr. 24/3. 06.

12o. B. 39706. **2-Methylanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von in der Seitenkette halogensubstituiertem — und Derivaten desselben. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/4. 1905.

12o. B. 42457. **Fettsäuren**, Verfahren zur Darstellung von gesättigten — und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 9/3. 1906.

21b. A. 11940. **Bleisammler**, Verfahren, die Kapazität von — stetiger zu erhalten und die in ihrer Kapazität zurückgegangenen Sammler wieder auf eine höhere zu bringen; Zus. z. Anm. A. 12130. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin. 6/4. 1905.

22a. B. 43482. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher —; Zus. z. Anm. B. 43166. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/6. 1906.

22h. E. 11681. **Harze**, Verfahren zur Umwandlung von — in für Polier-, Lackier- und andere Zwecke geeignete schellackähnliche Produkte. Dr. Gustav Elkeles und Dr. Ernst Klie, Berlin. 4/5. 1906.

29b. V. 5858. **Fäden oder Films**, Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger — aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak; Zus. z. Anm. V. 5780. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. 16/1. 1905.

40b. C. 14794. **Aluminiumlegierung**. Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 17/7. 1906.

Klasse:

40b. J. 8144. **Kupferzinklegierungen**, Verfahren zur Veredelung von —; Zus. z. Pat. 166898. Albert Jacobsen, Hamburg. 22/11. 1904.

45g. B. 44728. **Milch**, Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung der — und des Rahms aus dem Schaum. Carl Bornemann, Hamburg. 27/11. 1906.

58e. S. 20524 u. 22850. **Fettbestimmung**, Verfahren zur alkalibutyrometrischen — in Milch und anderen Molkereiprodukten. Alexander Sichler, Leipzig. 10/1. 1905 u. 20/2. 1906.

78c. W. 27079. **Schiesspulver und Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von Füllmassen für Granaten und Minen, sowie von rauchschwachen —. Westfälisch-Anhaltische-Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 25/1. 1907.

89c. C. 14914. **Abfallwässer der Diffusion**, Verfahren zur Wiedergewinnung der —; Zus. z. Anm. C. 14167. Dr. Hermann Claassen, Dormagen. 27/8. 1906.

2. April 1906.

12i. V. 6652. **Arsenchlorür enthaltende Flüssigkeiten**, Verfahren zur Reinigung von —; Zus. z. Pat. 179513. Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 14/7. 1906.

12p. F. 21162. **Phenazine**, Verfahren zur Darstellung von Merkaptanderivaten hydroxylierter —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/1. 1904.

12q. C. 14806. **Hydroxylverbindungen**, Verfahren zur Darstellung aromatischer — aus ihren Alkalisalzen. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin. 21/7. 1906.

12q. G. 22708. **Diphenylamin**, Verfahren zur Herstellung von — sowie Substitutionsprodukten desselben. Frl. Dr. Irma Goldberg, Genf. 7/3. 1906.

21b. M. 28430. **Trockenelement**, Galvanisches —. Gesellschaft für Herkules-Elemente m. b. H., Düsseldorf. 24/10. 1905.

22a. C. 13789. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 175666. Leopold

Klasse:

Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 18/7. 1905.

22b. B. 44205. **Brauner Farbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/9. 1906.

22g. P. 18454. **Anstrichfarben**, Wetterfeste —. Dr. R. Plönnis, Berlin. 2/5. 1906.

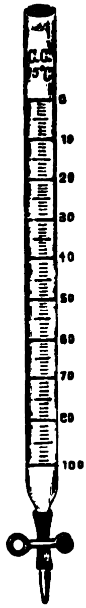
22g. Sch. 24341. **Kautschukartige Imprägnierstoffe**, Verfahren zur Herstellung — für Dachpappen und Dachbedeckungsgewebe. Otto Schreiber, Leipzig-Plagwitz. 12/9. 1905.

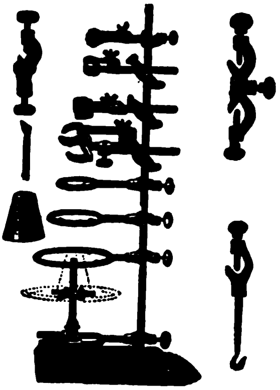
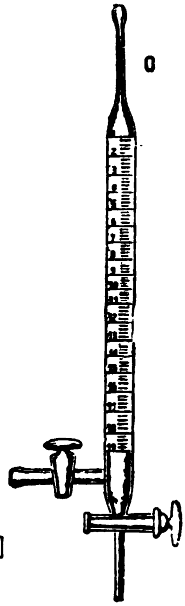
22h. P. 18189. **Korkbestandteil**, Verfahren zur Gewinnung eines —. Dr. Georg Pinkus, Berlin 17/2. 1906.

30h. D. 15760. **Phosphorhaltige Präparate**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Leo Dittmer, Burscheid, Bez. Düsseldorf. 26/4. 1905.

55b. K. 28346. **Zellstoff**, Verfahren zur Herstellung von — aus zerkleinertem Holz und anderem Rohfasermaterial mit Hilfe eines elektrischen Stromes. Isidor Kitsée. 12/11. 1904.

78c. R. 23358. **Sprengstoff**, Verfahren zur Herstellung eines besonders für Granat- und Torpedofüllungen geeigneten — aus Trinitrotoluol und Sauerstoffträgern. Julius Rudeloff u. Fa.: A. & W. Allendorff, Schönebeck a. E. 28/9. 1906



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik

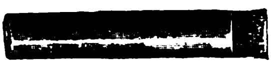
W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [138]

chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

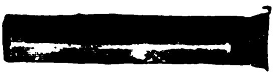
Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.



Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

für technische und chirurgische Zwecke.



Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,

Gegründet 1864. **Darmstadt.** Gegründet 1864.

Trocken-Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngerfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jederz. im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau-Anstalt. [153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer-Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

APR

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. **Nr. 15.** **10. April.**

Apparate.

R. M. Hughes u. Clyde Barrow, *Vorrichtung, um Flaschen aus Ballons zu füllen.* Vff. beschreiben einen im Original abgebildeten, besonders geformten und gebohrten Kautschukstopfen, mit dessen Hilfe SS. oder Ammoniak durch eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe leicht aus Ballons in Flaschen übergefüllt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 241—42. Oxford. Ohio. Miami Univ.)
ALEXANDER.

Leo Ubbelohde, *Abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarer Leere.* Vf. hat sein abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarer Leere (C. **1906**. II. 193) auch für weniger tiefe Leere, z. B. bei Vakuumdestst. unter Benutzung von Wasserstrahlpumpen etc., eingerichtet. — Denkt man sich in dem Manometer das Hg in *g*, *f* und *d* zunächst entfernt und mit der Hauptmenge vereinigt und wird die Luft im App. mit der Wasserstrahlpumpe verd., so bleibt das Hg in *b*, *c* u. *s* in Ruhe und steht überall gleich hoch. Hebt man jedoch *s* bis zu der durch unterbrochene Linien angegebenen Höhe, so steigt das Hg in *b* u. *c*, füllt *d* u. *e* an u. tritt auch in *f* u. *g* ein. Senkt man dann *s*, so reißt das Hg bei *a* ab, wodurch in *c* eine TORRICELLIsche Leere entsteht, das Hg fließt zurück (vgl. Fig. 34). Die Leere ist aber nicht vollkommen. Hebt man *s* mehrere Male, so ist *c* wirklich luftleer, und das Hg schließt sich unmittelbar bei *d* an. Erst wenn sich in *e* so viel Luft befindet, daß der kurze Hg-Faden in *d* nach *c* hinübergedrückt zu werden droht, entfernt man die Luft aus *e* dadurch, daß man *s* längere Zeit hoch hält, bis das Hg *e* anfüllt und die Luft durch *f* nach *g* hinübergedrückt hat. Überschüssiges, nach *g* tretendes Hg läuft durch *D* in das gesenkte Gefäß *s* zurück. Der Höhenunterschied der Hg-Oberflächen in *c* u. *b* ist das Maß für den Luftdruck; er wird an einer verschiebbaren Spiegelskala abgelesen. — Bevor man die Schlauchverbindung zur Pumpe u. zum Resipienten löst, muß *B* geschlossen werden. Der App. bleibt dann gebrauchsfertig. Soll Luft eingelassen werden, so muß *B* vorsichtig geöffnet werden. Hebt man vor dem Einlassen der Luft *s* u. läßt es gehoben, bis der App. wieder durch die Wasserstrahlpumpe etc. entleert ist, so bleibt der App. ebenfalls gebrauchsfertig. — Der Vf. beschreibt u. demonstriert im Original noch einen ähnlichen App. ohne Gummischlauch und ein abgekürztes Barometer in Verbindung mit einem Druckmesser nach MACLEOD. — Sämtliche App.

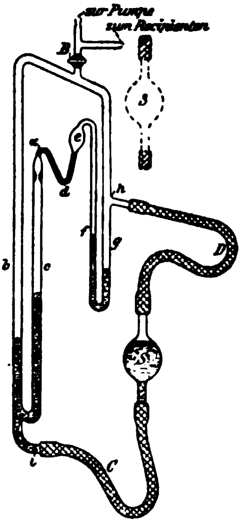


Fig. 34.

sind von BLECKMANN & BURGER, Berlin, zu beziehen. (Mitteilungen a. d. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West 24. 309—12.) BLOCH.

Walter P. White, *Die Konstanz von Thermoelementen.* Die hauptsächlichste Fehlerquelle von Thermoelementen besteht in ihrer Unhomogenität. Soweit diese chemische Ursachen hat, ist sie, wenigstens für das HERAEUSsche Platinelement, für Kupfer und meist auch für Konstantan zu vernachlässigen. Dagegen darf die durch verschiedene Härte bedingte Unhomogenität nicht übersehen werden. Bei Pt kann dieser Fehler durch Anlassen beseitigt werden, und auch bei Konstantan liefert sorgfältiges Härten genügende Gleichförmigkeit. Bei diesen und bei Cu-Elementen kann durch Oxydation allmählich eine Veränderung der elektromotorischen Kraft von $^1/_2$% eintreten. Pt nimmt bei hoher Temperatur aus der Umgebung Verunreinigungen auf, vor denen es durch ein MARQUARDTsches Porzellanrohr geschützt werden muß. Jedenfalls ist für Thermoelemente eine häufige Kontrolle unbedingt erforderlich. Unter Einhaltung sorgfältiger Vorsichtsmaßregeln ist für Platin-Rhodium- und Konstantan-Kupferelementen eine Genauigkeit von 0,005 % erreichbar. (Physic. Review 23. 449—74. Dez. [21/9.] 1906. Geophys. Lab. Carnegie Inst. of Washington, D. C. Sep. vom Vf.) SACKUR.

G. S. Fraps, *Ein einfacher Fettextraktionsapparat.* Der in Fig. 35 abgebildete Fettextraktionsapp. besteht aus einem Einsatzgefäß, in das eine Extraktionshülse hineinpaßt, einem KNORRschen Kölbchen, einem Kühler u. einem Umhüllungsrohr. Der Verschluß wird durch Quecksilber hergestellt, das sich in der Vertiefung am Halse des Kölbchens befindet. Der Kork, mit dem der Kühler in das Umhüllungsrohr eingesetzt ist, muß Öffnungen besitzen, da sonst das Quecksilber beim Beginn der Extraktion herausgeschleudert wird. Das Umhüllungsrohr hat am unteren Ende zwei Ansätze, an denen das Kölbchen durch Kautschukbänder befestigt werden kann, was aber meist nicht nötig ist. (Amer. Chem. J. 37. 85—87. Januar. Texas Exper. Station.) ALEXANDER.

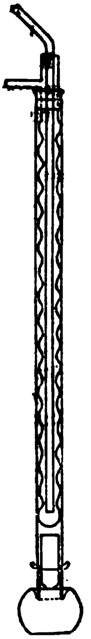


Fig. 35.

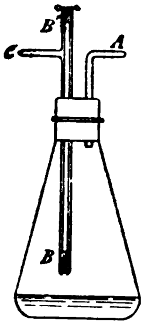


Fig. 36.

Friedrich C. G. Müller, *Neue Versuchsanordnung zur Synthese des Chlorwasserstoffs und des Wassers.* Vf. leitet in den Fig. 36 abgebildeten App. von *A* aus Wasserstoff, so daß der App. immer damit gefüllt ist, von *C* aber Chlor oder Sauerstoff und läßt bei *B* unten an den Enden von Drähten, die von *B* oben isoliert der Röhre entlang geführt sind und mit einer elektrischen Batterie in Verbindung stehen, dauernd kleine Entzündungsfunken überspringen. Auf diese Weise läßt sich in kontinuierlichem Vers. das Cl mit schwach leuchtender Flamme im H zu HCl, das dann von einer Wasserschicht im App. absorbiert wird, und ebenso der O im H zu H_2O verbrennen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 20. 11—14. Januar. Brandenburg a. H.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Konstantin D. Zenghelis, *Materie, Energie und Äther.* Nach einer Besprechung der drei Begriffe Materie, Energie und Äther gibt Vf. eine Übersicht über die neuere Entw. der *Elektrizitätslehre* und die *radioaktiven Erscheinungen.* Die Tatsache, daß auf der Erde noch soviel Radium existiert, ist mit der RUTHERFORDschen Zerfallstheorie nur schwer vereinbar. Man wird daher zu der Annahme geführt, daß die radioaktiven Verbb. wie alle festen Stoffe einen merklichen Dampfdruck besitzen, und daß nur die verdampften Molekeln Strahlen aussenden. So kommt es, daß nur das an der Erdoberfläche befindliche Radium seine Aktivität allmählich verliert, während im Erdinnern die Aktivität erhalten bleibt. (Naturw. Rundsch. 22. 65—69. 7/2. 81—84. 14/2. Athen.) SACKUR.

I. Traube, *Volumen und Valenz. Atom und Elektron.* (Ann. der Physik [4] 22. 519—42. 5/3. — C. 1907. I. 785. 923. 924.) LEIMBACH.

A. Gutbier u. F. Flury, *Die Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente.* Der Vers. (cf. ERDMANN, Lehrbuch d. anorg. Ch., 4. Aufl., S. 734 und 740), das Te in der Pt-Gruppe unterzubringen, ist als nicht geglückt zu bezeichnen (cf. RETGERS, Z. f. physik. Ch. 10. 583; C. 93. I. 121; SEUBERT, Z. f. anorg. Ch. 33. 246; C. 1903. I. 875). Trotz aller geltend zu machenden Einwände ist Te mit S u. Se zu einer Triade zu vereinigen, besonders nachdem WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 914; C. 1905. I. 1056) gezeigt, daß sich die an 4 verschiedenen Stellen des periodischen Systems auftretenden Unregelmäßigkeiten periodisch wiederholen. (J. f. pr. Chem. [2] 75. 99—103. 31/1. [Jan.] Erlangen u. Würzburg. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) GROSCHUFF.

Anton Skrabal, *Über den zeitlichen Verlauf der chemischen Reaktionen.* Zusammenstellung der älteren und neueren Methoden zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten und ihrer Ergebnisse. (Österr. Chem. Ztg. [2] 10. 16—23. 15/1.) SACKUR.

Ernst Jänecke, *Über eine neue Darstellungsform der Van't Hoffschen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen (II).* Die vorliegende Darstellungsform zeigt deutlicher als die S. 82 den Zusammenhang mit der Darstellungsform VAN'T HOFFs und läßt die l. c. vorhandenen kleinen Felder erheblich größer werden. Man bezieht sich auf dieselbe Formel wie früher, welche die Molekülsumme K_2-Mg-SO_4 zu 100 macht. Anstatt aber das Dreieck mit diesen Ionen als Eckpunkte nach der früheren Art in ein Viereck zu verwandeln, geschieht dies jetzt dadurch, daß der Mg-Gehalt ungeändert bleibt, und der Gehalt an K_2 u. SO_4 so umgerechnet wird, daß die Summe K_2 u. SO_4 stets gleich 100 ist. Zum Verständnis der Einzelheiten der Darst. sind die 13 Figg. des Originals unbedingt notwendig, so daß hier nur auf die Arbeit aufmerksam gemacht werden kann. (Z. f. anorg. Ch. 52. 358—67. 22/2. 1907. [7/12. 1906.] Hannover. K. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Adolphe Minet, *Die Atomgewichte als Funktionen ihres Platzes in der Reihe ihrer wachsenden Werte.* Die Atomgewichte von 79 Elementen werden nach ihrer Größe geordnet und mit entsprechenden Ordnungszahlen x von 1—79 bezeichnet. Dann lassen sich die At.-Geww. y der Elemente von der Ordnungszahl $x = 2$ (He) bis zu $x = 20$ (Ca) durch die Gerade $y = 1{,}985\, x$ ausdrücken; die At.-Geww. der Elemente von der Ordnungszahl $x = 20$ (Ca) bis $x = 79$ (Ur) lassen sich durch die an die vorige Gerade anschließende Parabel $y = x^{1,23}$ wiedergeben.

Vf. vergleicht die so berechneten At.-Geww. mit den internationalen At.-Geww. (**umgerechnet auf H = 1**). Die Übereinstimmung ist keine sehr gute, und die Abweichungen betragen zwischen 1 u. 3% des wahren At.-Gew. Für Ra, Th und U beträgt die Diskrepanz bis zu 10%. Durch Annahme der Existenz je eines neuen Elementes zwischen H u. He, He u. Li, Ra u. Th, Th u. U u. von 4 neuen Elementen zwischen Bi u. Ra würden sich die At.-Geww. durch die einheitliche Kurve $y = x^{1,815}$ darstellen lassen, und die Abweichungen würden geringer werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 428—30. [25/2.*].) Brill.

John Scott Lumsden, *Das Flüssigkeitsvolumen gelöster Stoffe.* An einem umfangreichen Versuchsmaterial werden folgende Sätze bewiesen: Bei steigender Temperatur wächst das Molekularvolumen eines gelösten Stoffes regelmäßig, und es tritt kein Knickpunkt an dem F. oder Kp. der reinen Substanz ein. Löst sich ein flüssiger Stoff ohne Volumenänderung auf, so ist das Volumen des gelösten Stoffes bei allen Temperaturen gleich dem Volumen, das der reine Stoff einnehmen würde, wenn er bei den betreffenden Temperaturen eine Fl. wäre. Wenn nicht, dann weicht das Volumen des gelösten Stoffes bei allen Temperaturen von dem Volumen der reinen Fl. um den gleichen Betrag ab. Geringe Abweichungen werden durch den Einfluß des Lösungsmittels erklärt; die Beziehungen gelten allerdings nur für nicht dissociierende Lösungsmittel.

Der experimentelle Teil bestand in der Best. der DD. von Lsgg. von *Naphthalin* und *Phenylessigsäure* in *Toluol*, von *Thymol* in *Benzol*, *Dichlorbenzol* in *Tetrachlorkohlenstoff*, *o-Nitrophenol* in *Chloroform*, *Chloroform* in *Toluol*, *Brom* in *Tetrachlorkohlenstoff* u. *Naphthalin* in *Chinolin*. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 306—7. [6/12*. 1906]; J. Chem. Soc. London **91**. 24—35. Jan. Univ. College. Dundee.) Sackur.

The Svedberg, *Zur Kenntnis der Stabilität kolloidaler Lösungen. I.* Die Literatur über die Stabilitätsbedingungen wird kritisch zusammengestellt. Vf. findet, daß die Perrinsche Regel (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 564; C. **1903**. II. 1102; Journal de Chimie Physique **2**. 601; **3**. 50; C. **1905**. I. 578 und 984), die Stabilität hänge mit der DE. zusammen, nicht bestätigt wird. *Platin* liefert stabile kolloidale Lsgg. durch elektrische Zerstäubung bei 17° in *Amylacetat* (DE. 4,81), *Äthylacetat* (6,11), *Amylalkohol* (15,9), *Isobutylalkohol* (18,9), *Aceton* (21,8), *n-Propylalkohol* (22,5), *Wasser* (81,7), instabile Lsgg. in *Äthyläther* (4,37), *Chloroform* (5,20), *Äthylalkohol* (28,8), *Methylalkohol* (35,4). Ebensowenig bestätigt sich die Theorie von Burton (Philos. Mag. [6] **11**. 425; C. **1906**. I. 1522), wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. Auch die Viscosität des Lösungsmittels ist für die Beständigkeit kolloidaler Lsgg. von besonderer Bedeutung. *Platinäthylacetatosol*, *-n-Propylalkohol*, im zugeschmolzenen Jenaer Glasrohr im Glycerinbade erhitzt, koagulieren auch bei 125° nicht, während *Platinäthylätherosol* u. -äthylalkohol auch bei Zimmertemperatur instabil sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 161—64. Dez. [Okt.] 1906. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) Groschuff.

Jean Billitzer, *Zur Kenntnis der Stabilität kolloidaler Lösungen* (cf. Svedberg, vorst. Ref.). Nach Vf. hängt die Stabilität ab von der D. der schwebenden Teilchen und der des Mediums, von dem Verhältnis zwischen den bei der Ausflockung zu überwindenden Reibungskräften und den Gravitationskräften, von der Größe u. Konstanz der elektrischen Gegensätze (cf. Vf., Z. f. physik. Ch. **51**. 130; C. **1905**. I. 981). Die Größe der letzteren hängt im allgemeinen von der DE. ab, da die Ionenbildung umso leichter auftritt, je größer die DE. des Mediums ist. Bedingung der Konstanz ist ein bestimmter elektromotorischer Vorgang oder eine konstante Konzentration bestimmter Ionengattungen bei konstanter Temperatur. Diese Be-

dingung ist bei organischen Lösungsmitteln (infolge Oxydation an der Luft) oft nicht erfüllt. Vf. fand, daß in solchen die Stabilitäten zufälligen Charakter tragen. Vf. erhielt meist wenig stabile *Platinäthylalkosole*, manchmal aber auch ziemlich stabile, in *Chloroform* im Gegensatz zu SVEDBERG stabile Pt-Sole; das Pt wanderte in diesen stabilen Solen zur Kathode, was Vf. auf eine Wrkg. der Oxydationsprodd. zurückzuführen geneigt ist. Vf. stimmt SVEDBERG darin bei, daß weder die PERRINsche, noch die BURTONsche Regel bestätigt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 225—27. Febr.) GROSCHUFF.

The Svedberg, *Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese.* Nachdem Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3616; **39**. 1705; C. **1905**. II. 1775; **1906**. II. 82, sowie vorhergehendes Ref. von SVEDBERG) eine allgemeine Methode zur Darst. kolloidaler Lsgg. durch elektrische Entladungen ausgearbeitet, unterzog er die *Zerstäubung verschiedener Metalle in Äthyläther* (sowie in *Isobutylalkohol*, *Benzol*, *Petroleum*) und die dabei in mehr oder weniger hohem Grade auftretende Zers. des Mediums in ihrer Abhängigkeit von den elektrischen Konstanten des Entladungskreises, von dem Elektrodenmaterial etc. einer genauen quantitativen Unters. Für die Zerstäubung diente ein „Eintauchfunkenmikrometer" (im Original photographisch wiedergegeben), in welchem die verschiedenen Metalle in Form zylindrischer Stäbe (meist 5,6 mm Durchmesser) eingesetzt wurden. Als unabhängige Veränderliche wurde das Quadrat der effektiven Stromstärke, abgelesen an Hitzdrahtampèremetern, benutzt. Bezüglich der weiteren Apparatur und der physikalischen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Messungen, angestellt meist mit oszillatorischen Entladungen, sind in zahlreichen Tabellen und Kurvenzeichnungen zusammengestellt. Mit Gleichstrom sind genaue Messungen nur bei kleinen Stromstärken unter gewissen Vorsichtsmaßregeln ausführbar, da neben der kolloidalen Zerstäubung auch Metallkügelchen produziert werden. Bei Gleichstrom und bei intermittierenden Entladungen ist der Gewichtsverlust der Kathode größer als der der Anode.

Die Kolloidbildung nimmt bei gleichen effektiven Stromstärken (i_{eff}) mit steigender Kapazität, steigender Dämpfung ab, mit steigender Selbstinduktion, abnehmender Funkenlänge zu. Entladungsform, Art der Fl., Größe der Elektrodenflächen haben nur geringen Einfluß auf die Größe der Zerstäubung. Die Zerstäubung in Fll. ist außerordentlich groß gegenüber der in Gasen (Luft).

Zerstäubung der Elektroden u. Zers. der Fll. wachsen bei kleinen Stromstärken $i_{eff}^{\,2}$ proportional, bei größeren langsamer, um sich schließlich anscheinend einem endlichen Grenzwert asymptotisch zu nähern. Als Maß der Zers. diente das Volumen des gebildeten Gases.

Die spez. Zers. verkleinert sich mit steigender Kapazität, wächst mit steigender Dämpfung, steigender Selbstinduktion, steigender Funkenlänge und ist unabhängig von der Größe der Elektrodenfläche, in hohem Maße abhängig von der Entladungsform (am kleinsten bei der oszillatorischen; bei Gleichstrom ist die Steigerung der Zers. mit steigender Bogenlänge enorm).

Für die Herst. kolloidaler Lsgg. von Metallen sind am vorteilhaftesten oszillatorische Entladungen, deren Kapazität möglichst groß, deren Selbstinduktion, OHMscher Widerstand, Funkenlänge möglichst klein sind.

Das Zerstäubungsvermögen („kathodische Härte") der Metalle steigt innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems mit steigendem At.-Gew., und zwar viel rascher als das letztere, ist bei nahe verwandten Metallen annähernd gleich groß.

Die Zers. des Mediums ist von der Natur des Elektrodenmetalles abhängig, ist bei extrem positiven Metallen (Ca, Mg) deutlich größer als bei negativen, auch bei

solchen, die als starke Katalysatoren (Co, Ni) bekannt sind. Pt, Sb, Bi, Sn wirken am geringsten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 229—43. Febr. u. 257 bis 271. März. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

A. Einstein, *Theoretische Bemerkung über die Brownsche Bewegung.* Angeregt durch die Abhandlungen von SVEDBERG (S. 148 u. 399) weist Vf. auf einige von der molekularen Theorie der Wärme geforderten Eigenschaften der BROWNschen Bewegung hin. Es ist wenig Aussicht, die aus den Verss. von SVEDBERG folgende große Geschwindigkeit eines Pt-Teilchens von 8,6 cm/sek. direkt zu beobachten. Da ein mit bestimmten Beobachtungsmitteln operierender Beobachter niemals die in beliebig kleinen Zeitintervallen zurückgelegten Wege wahrnehmen kann, so wird eine gewisse mittlere Geschwindigkeit ihm als Momentangeschwindigkeit erscheinen, ohne daß dieser eine objektive Eigenschaft der untersuchten Bewegung entspricht. Die mathematischen Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Z. f. Elektroch. 13. 41—42. 8/2. [22/1.] Bern.) SACKUR.

P. H. Eykman und **A. P. H. Trivelli**, *Über die Lichteinwirkung auf photographischen Platten.* Man nimmt gewöhnlich an, daß sich eine photographische Platte bis in die Tiefe entwickeln läßt, und daß man daher bei geringerer Expositionsmöglichkeit mit dick gegossenen Platten arbeiten muß. Eingehende Verss. zeigten jedoch, daß diese Annahme irrig ist, daß vielmehr nur unter Mitwirkung der physikalisch-chemischen Kräfte der freien Oberfläche die Einw. des Entwicklers auf die bestrahlten Partien zustande kommt. Ein spezifischer Einfluß der Atmosphäre scheint nicht vorhanden zu sein. (Ann. der Physik [4] 22. 199—203. 28/12. [19/10.] 1906.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Einfluß der Temperatur auf die Absorption in Krystallen. Magneto-optische Erscheinungen bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Vf. hat gezeigt (vf. s. u.), wie sich die Absorptionsbanden des *Xenotims* und des *Tysonits* unter dem Einfl. eines magnetischen Feldes verändern. Da diese Krystalle magnetische Elemente (Erbium, Didym etc.) enthalten und der Paramagnetismus eine Funktion der Temperatur ist, schien es wichtig zu untersuchen, ob der Effekt mit den magnetischen Eigenschaften zusammenhängt, also mit der Temperatur veränderlich ist. — Beim Erhitzen eines dieser Krystalle werden die Absorptionsbanden immer breiter u. nehmen an Intensität stark ab. Das ganze Spektrum wird verschwommen.

Wird aber der Krystall auf die Temperatur der fl. Luft abgekühlt, so zeigt sich die interessante Erscheinung, daß die Banden immer deutlicher und schärfer werden. Banden, die bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach sichtbar waren, werden klar und scharf, und an der Stelle der feineren Banden erscheinen wahre Absorptionslinien; zugleich wird, da die Absorption förmlich im Mittelpunkt jeder Bande konzentriert ist, die Krystallamelle immer durchsichtiger, und ihre rötliche Farbe geht in Weiß über. Die optischen Eigenschaften dieser Krystalle nähern sich also bei niedrigen Temperaturen immer mehr den optischen Eigenschaften der Metalldämpfe mit ihren Linienspektren. Nach der Theorie des Vf. muß man annehmen, daß durch die Temperatur des festen Körpers zwar die Periode der Eigenbewegung der *Elektronen* nicht beeinflußt wird, daß aber wohl der Widerstand, der den Schwingungen der Elektronen (offenbar durch die gegenseitige Einw. der Moleküle) entgegengesetzt wird, mit der Temperatur wächst. — Eine Reihe der vom Vf. beschriebenen Banden des *Xenotims* erweisen sich nunmehr, bei niedriger Temperatur beobachtet, als doppelt oder vielfach, was vielleicht manche der früher

(C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1144; C. 1906. II. 151) beobachteten Anomalien des Verhaltens dieser Krystalle im magnetischen Feld erklärt.

Die Unters. der magnetooptischen Erscheinungen bei der Temperatur der fl. Luft ergibt folgende Resultate. Ist das Lichtbündel parallel zum magnetischen Feld, so sind die Erscheinungen analoge wie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Veränderung der Perioden der positiven und der negativen Elektronen unter der Einw. eines magnetischen Feldes ist also unabhängig von der Temperatur. Ist dagegen das Lichtbündel senkrecht zu den Kraftlinien, so war zu erwarten, daß sich die Banden schon bei kleiner Intensität des Feldes in zwei Teile spalten; statt dessen aber wandelt sich die beobachtete Bande bei der Temperatur der fl. Luft in ein Triplet aus zwei sehr starken Komponenten und einer schwachen Linie um. Dieses Verhalten kann vorläufig noch nicht erklärt werden. — Das magnetooptische Drehungsvermögen wächst beträchtlich bei der Temperatur der fl. Luft, die anomale Dispersion nimmt mit abnehmender Temperatur ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 420—22. [25/2.*].) BRILL.

P. Gruner, *Allgemeine Übersicht über die radioaktive Zersetzung.* (Forts. von S. 788.) Bericht über die Fortschritte des Jahres 1906. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 113—28. 15/2.) SACKUR.

Ferencz Jüttner, *Über den Zusammenhang der thermodynamischen Hypothese von Nernst mit dem Koppschen Gesetz.* NERNST hat die Hypothese aufgestellt (Nachr. K. Ges. Wiss. Götting. 1906. 1; C. 1906. II. 397), daß für:

$$T = 0 \lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT}$$

ist, wenn Q die Reaktionswärme und A die freie Energie einer isotherm verlaufenden Rk. sind. Daraus folgt dann, daß am absoluten Nullpunkt die Summe der Molekularwärmen der reagierenden Stoffe 0 (KOPPsches Gesetz) wird, u. daß man die Gleichgewichtskonstante für beliebige Temperaturen aus rein thermischen Daten berechnen kann. Verfasser zeigt, daß man die NERNSTsche Annahme in zwei voneinander unabhängige Teilhypothesen zerlegen kann. Die erste lautet, daß $\frac{dA}{dT}$ am Nullpunkte nicht unendlich groß wird; schon aus ihr allein folgt dann die Gültigkeit des KOPPschen Gesetzes für den Nullpunkt. Voraussetzung für den Beweis ist nur, daß A und Q am Nullpunkt reguläre Funktionen der Temperatur sind. (Physikalische Ztschr. 8. 147—50. 1/3. [15/2.] Breslau.) SACKUR.

O. Sackur, *Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von F. Jüttner.* (Vergl. vorsteh. Ref.). Ist $\frac{dA}{dT}$ am Nullpunkte endlich, so ändert sich beim Verlaufe der Rk. auch die *Entropie* des reagierenden Systems um eine endliche Größe, während andernfalls die Entropieänderung unendlich groß würde. Aus dem NERNSTschen Theorem $\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT}$ folgt weiter, daß die Entropieänderung beim absol. Nullpunkt $= 0$ wird, daß also an diesem Punkte, die Entropie ebenso wie die spez. Wärme eine additive Eigenschaft der Atome ist. (Physikalische Ztschr. 8. 150. 1/3. [15/2.] Breslau.) SACKUR.

Emil Bose, *Bemerkung zur Thermodynamik inhomogener Gemische.* Die DUHEM-MARGULESsche Formel, die die Beziehung zwischen den partialen Dampfdrucken über einem Fl.-Gemisch und seiner Zus. gibt, kann in einfacher Weise

aus der NERNSTschen Formel für die Mischungswärme zweier Fll. abgeleitet werden. Nach NERNST ist:

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left[x \ln \frac{p_a}{p'_a} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p'_b}\right],$$

worin x die Anzahl der Moleküle der Substanz a bedeutet, die mit $1-x$ Molekülen von b gemischt werden, p_a und p_b die Dampfdrucke der reinen Substanzen, p'_a u. p'_b die Partialtensionen über dem Gemisch sind. Kennt man danach die Mischungswärme Q als Funktion der Temperatur, und kennt man die Dampfdrucke der reinen Substanzen für eine bestimmte Temperatur, so erhält man durch Integration die Partialtensionen der Gemische in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Gleichung setzt nur voraus, daß das Gemisch im Gleichgewicht ist, d. h., daß die Tensionen wohldefiniert sind. Sie ist daher sowohl auf inhomogene fl. Gemische, wie auf Gemische mit einer festen Phase (gesättigte Lsgg.) oder zweier fester Phasen anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1227—29. [31/12.* 1906.].)

BRILL.

Georges Baume u. D. E. Tsakalotos, *Über die Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur und die Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten.* Die CLAUSIUSsche Gleichung gibt für die Verdampfungswärme L einer Fl. die angenäherte Beziehung: $L \cdot M \cdot p = R\,T^2 \cdot dp/dT$. Andererseits ist nach VAN'T HOFF-BECKMANN: $L = 0{,}02\,T^2/E$, worin p der Dampfdruck, M das Mol.-Gew. und E die Siedekonstante der Fl. sind. Durch Kombination beider Gleichungen erhält man für die Änderung des Dampfdrucks in der Nähe des Siedepunktes die Formel: $dp/dT = 0{,}01\,M \cdot p/E$.

Vff. prüfen diese Gleichung für eine Reihe von organischen Verbb. durch Vergleich der aus den BECKMANNschen E-Werten berechneten Temperaturänderung für eine Änderung des Dampfdrucks von 760 bis 761 mm mit den experimentellen Daten von REGNAULT, RAMSAY und YOUNG und anderen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Für *Essigsäure* muß für M der der abnormen D. entsprechende Wert eingesetzt werden. Die Formel erlaubt also andererseits bei Kenntnis von E u. dp/dT das *Mol.-Gew.* (die Polymerisation) des Lösungsmittels bei seinem Kp. zu berechnen.

Da dp/dT für kleine Änderungen von p nahezu konstant ist, bleibt die molekulare Siedepunktserhöhung E nicht konstant, sondern wächst nahezu proportional mit dem Druck p. Diese Zunahme hat schon BECKMANN (Z. f. physik. Ch. **4**. 552) nach der VAN'T HOFF-BECKMANNschen Formel berechnet. Vff. zeigen, daß sie nach der obigen Gleichung zu den gleichen Resultaten wie BECKMANN für die Änderung von E mit p gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 373—76. [18/2.*].)

BRILL.

Anorganische Chemie.

George H. Burrows, *Die Entwicklung von Sauerstoff aus Natriumsuperoxyd.* Mit Bezug auf die Angaben von TURNER (S. 789) weist Vf. darauf hin, daß sich die O_2-Entw. leicht regulieren läßt, wenn man an Stelle von W. Alkalilsg. (ca. 1 : 1) auf Na_2O_2 auftropfen läßt. (Amer. Chem. J. **37**. 283. März. Univ. of Vermont.)

ALEXANDER.

Leo Grunmach, *Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von verflüssigtem Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff.* (Ann. der Physik [4] **22**. 107—18. 28/12. [23/10.] 1906. — C. **1906**. II. 1035.)

SACKUR.

K. Drucker, *Beweglichkeit von Ionen in Wasser.* Der von KOHLRAUSCH für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 18 Grad angegebene Wert 318 scheint

zu groß zu sein (vergl. Z. f. physik. Ch. **46**. 827; **49**. 6). Um einen sicheren Wert zu erhalten, wird eine Neuberechnung nach dem neuesten Versuchsmaterial vorgenommen, indem für eine Reihe von Salzen und Säuren die Überführungszahlen mit den Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung kombiniert werden. Die Werte für die letzteren werden aber nicht, wie bisher üblich, durch Extrapolation gewonnen, sondern durch Einsetzen des experimentell erhaltenen Wertes in 0,0001-n. Lsgg. Auf diese Weise werden für die Beweglichkeiten der wichtigsten Ionen bei 18° folgende Zahlen erhalten:

Ion:	Beweglichkeiten nach: Drucker	Kohlrausch	Ion:	Beweglichkeiten nach: Drucker	Kohlrausch
K	64,4	64,67	Ba	52,5	55,10
Na	42,7	43,55	Zn	41,8	46,57
Li	32,4	33,44	Cd	42,3	47,35
Ag	54,0	54,02	Cl	65,2	65,44
H	313,0	318	Br	66,3	67,63
Ca	50,5	51,46	NO_3	62,3	61,78
			SO_4	66,7	68,14

(Z. f. Elektroch. **13**. 81—83. 8/3. [13/2.] Leipzig.) Sackur.

Frederick Robert Leyland Wilson, *Eine neue Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Schwefelwasserstoff.* Bei der gewöhnlichen Darst. des H_2S aus Schwefeleisen und HCl enthält das Gas häufig Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Füllt man einen Trockenturm mit granuliertem Natronkalk oder mit einem Gemisch von Calciumhydroxyd und feuchtem Schrot und leitet das rohe H_2S ein, so entsteht unter Erwärmung und Gelbfärbung Ca(SH)(OH), wobei sich das Fortschreiten der Rk. durch die Farbänderung u. das Weiterrücken der erwärmten Zone leicht verfolgen läßt; hierbei entweicht aus dem Turm ein brennbares, stark nach Phosphorwasserstoff riechendes Gas (Wasserstoff), das die Verunreinigungen des H_2S enthält. Ist der Turm gesättigt, so kann aus ihm durch Einleiten von CO_2 reines H_2S entwickelt werden. Hierbei hört die Entw. sofort auf, wenn der CO_2-Strom abgestellt wird. Verunreinigung des H_2S durch CO_2 kann man leicht durch Hintereinanderschalten zweier Türme vermeiden. Sobald der erste Turm erschöpft ist (Farbänderung), wird er durch den zweiten ersetzt, u. dieser mit einem neuen Turm verbunden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 312—13. 4/1.) Posner.

Heinrich Biltz u. Paul Herms, *Salze der Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure.* K. A. Hofmann und Höchtlen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3090; C. **1903**. II. 984) setzten die Zus. des Ammoniumkupfertetrasulfides als $(NH_4)CuS_4$ fest u. faßten das Salz als ein Doppelsalz der Tetraschwefelwasserstoffsäure, H_2S_4, auf. Die Vff. bestätigen die Richtigkeit obiger Zus. und stellten dem NH_4-Salze analoge K-, Rb- und Cs-Salze dar; sie leiten diese Salze von der *Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure* ab, deren Komplexion $[CuS_4]'$ in wss. Lsg. ziemlich beständig ist. Die Stoffe von der Form $Me[CuS_4]$ zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht große Ähnlichkeit; sie krystallisieren in kleinen Prismen, deren Farbe vom NH_4- zum Cs-Salze hin von Rot in Bräunlichrot übergeht, sind in Ä. u. k. W. wl., ihre Löslichkeit in W. nimmt mit steigendem At.-Gew. des Alkalimetalles stark ab. Sie werden von konz. HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 in der Kälte sehr langsam, beim Kochen schnell zers. Von verd. Säuren werden sie schneller, namentlich in der Wärme rasch unter H_2S-Entw. und Abscheidung von CuS u. S zerlegt. Bei Zimmertemperatur an der Luft zers. sie sich nur langsam, beim Erwärmen im Trockenschranke schnell. Die

Zers. wird durch Feuchtigkeit begünstigt. Das K- und Rb-Salz, namentlich das erstere, lagern andere Salze an zu zusammengesetzten Salzen. Andere schwefelreiche Alkalikupferpolysulfide wurden nicht erhalten.

Ammoniumkupfertetrasulfid; zur Darst. wurden 200 ccm konz. NH_3 (von 25%) mit 50 ccm W. verdünnt, mit H_2S gesättigt; die eine Hälfte der sauren Sulfidlsg. wurde bei ca. 40° mit etwa 60 g S gesättigt, filtriert und mit der anderen Hälfte vereinigt. Zu dieser Fl. wurde eine Lsg. von 20 g krystallisiertem Kupfervitriol in 200 ccm W. gefügt, von der geringen schwarzen Ausscheidung möglichst schnell abfiltriert, das Filtrat über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, von den ausgefallenen Krystallen abgesaugt, diese mit etwas Wasser, dann mit A. gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Das Salz löst sich leicht und reichlich in NaOH, die Hydroxyde des K, Rb u. Cs fällen aus dieser Lsg. (mit A.) die Alkalimetallkupfertetrasulfide. — *Kaliumkupfertetrasulfid*, $K[CuS_4]$; mkr., in der Durchsicht hellrote, häufig zu Sternen oder Doppelfächern, bezw. Doppelbäumchen vereinigte Prismen; mit einem Überschuß von KOH erhält man K-reichere Präparate. — *Rubidiumkupfertetrasulfid;* dem K-Salz ähnliche, gelbstichigere Krystalle. — *Cäsiumkupfertetrasulfid;* ist wegen seiner geringen Löslichkeit am leichtesten zu erhalten; gelbrote bis ziegelrote, kleine, oft zu Sternen oder Büscheln vereinigte Prismen; kann zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Komplexes $[CuS_4]'$ benutzt werden.

Fein verteiltes *Cuprioxyd* gibt beim Verreiben mit *Kaliumpentasulfidlsg.* Kaliumkupfertetrasulfid u. K_2SO_4; trockenes Cuprisulfid löst sich nicht in der Pentasulfidlsg. — Aus *Cuprooxyd* oder *Cuprosulfid* u. thiosulfat- etc. haltigem *Kaliumpentasulfid* in eisgekühlter Lsg. erhielten die Vff. die *Verb.* $K_3Cu_2O_3S_9$, gelbrote Nadeln, die frisch gefällt, in Wasser mit brauner Farbe zll. sind, sich nach dem Trocknen im Vakuum aber erst bei gelindem Anwärmen lösen; beim stärkeren Erwärmen auf dem Wasserbade zers. sich die wss. Lsg. unter Abscheidung von CuS und S; das trockene Salz wird durch verd. Säuren bei Zimmertemperatur langsam, auf dem Wasserbad schnell und quantitativ zers. Konz. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 bleiben ohne wesentliche Einw., von rauch. HNO_3 wird es unter Feuererscheinung oxydiert. — Aus Cu_2O u. reinem K_2S_5 oder aus Cu_2O und einem Gemisch von reiner K_2S_5 u. $K_2S_2O_3$-Lsg. entstand Kaliumkupfertetrasulfid, aus Cu_2O u. Na_2S_5 wahrscheinlich das leicht lösliche Natriumkupfertetrasulfid. — Wird bei der Darst. obiger Salze zur Fällung wenig Alkohol verwendet, so entstehen schwarze *Kalium-*, resp. *Rubidiumkupferpolysulfide*, der Formel $K_2(Rb_2)Cu_4S_{10}$, die wohl als Anlagerungsprodd. von CuS_2 an 2 Mol. $R[CuS_4]$ aufzufassen sind. Das K-Salz bildet schwarze, in A. swl., in W. ll. Prismen, die wss. Lsg. gibt mit Alkalihydroxyden braunrote Ndd. und zers. sich schnell; durch verd. Säuren wird die trockene Substanz schnell, durch konz. langsam zerlegt. Mit K_2S-Lsg. gibt die wss. Lsg. einen schmutzigbraunen Nd., mit Kaliumpolysulfidlsgg. unter Addition von K_2S_4 Kaliumkupfertetrasulfid. — Das Rb-Salz bildet schwarzbraune, glitzernde, sich gegen W. und Säuren wie das K-Salz verhaltende Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 974—85. 9/3. [26/2.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

B. Kučera, *Zur Zerstreuung der α-Strahlen in Metallen. Einige Bemerkungen zum Aufsatze des Herrn Edgar Meyer.* (Vgl. S. 1013.) Es wird der Nachweis zu führen gesucht, daß die Schlüsse, die E. MEYER aus seinen Verss. gezogen hat, unrichtig sind. Die Verss. MEYERs beweisen die vom Vf. u. B. MAŠEK aufgestellte Annahme, daß die α-Strahlen beim Durchgang durch eine Metallschicht diffus zerstreut werden (Physikalische Ztschr. 7. 650; C. **1906**. II. 1472). (Physikalische Ztschr. **8**. 103—107. 15/2. [2/1.] Physik. Inst. böhm. Univ. Prag.) SACKUR.

Dioscoride Vitali, *Über die Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf einige Metallverbindungen bei Gegenwart von Arsenwasserstoffverbindungen.* In Fortführung früherer Verss. (Boll. Chim. Farm. 44. 49; C. 1905. I. 769) hat Vf. Zink und HCl auf Metallsalzlsgg. bei Ggw. von Arsenwasserstoffverbb. einwirken lassen und festgestellt, daß $CuSO_4$, $PtCl_4$, sowie auch Verbb. von Pb, Ni, Au, Bi, Cd und Ag von nascierendem Wasserstoff reduziert werden. Diese reduzierten Metalle bilden mit dem Zink, auf dem sie sich niederschlagen, eine galvanische Kette und vermögen mehr oder weniger energisch die Rk. zwischen Zink u. SS. zu befördern, sie binden Arsen unter B. von Arseniden, geben dieses aber langsam wieder an den weiter entwickelten H ab, so daß keine Arsenverluste hierdurch verursacht werden. Bei der *Arsenbest.* im Marshschen App. darf man nach Vf. niemals ein Zink benutzen, welches schon einmal zum Arsennachweis gedient hat. *Uransalze* werden vom nascierendem H ebenfalls reduziert, jedoch nur zu niederen Verbb. — Übergang der Gelbfärbung der Fl. in Grün und dann Blaugrün — in diesem Falle hat man keine Bindung des As, demzufolge auch keine Reaktionsbeschleunigung zwischen Zink und S. — Man kann sogar nach Vf. die Tatsache der vollständigen Reduzierbarkeit einiger Metallverbb. durch den nascierenden H zur quantitativen Best. der betreffenden Metalle benutzen, z. B. von $CuSO_4$. Voraussetzung ist natürlich, daß das angewandte Zink chemisch rein und besonders keine der ebenfalls reduzierbaren Metalle enthält. Bei Bleiverbb., die gleichfalls reduziert werden, läßt sich diese Methode natürlich wegen der leichten Oxydierbarkeit des reduzierten Metalls nicht anwenden, wohl aber bei den edlen Metallen. In all diesen Fällen genügt es, nach der Abscheidung der Metalle die Einw. der S. fortdauern zu lassen, bis das ganze Zn gel. ist, den Metallnd. zu waschen, bis das Waschwasser ganz frei von S. etc. ist, dann zu trocknen und zu glühen. (Boll. Chim. Farm. 46. 89 bis 95. Febr.) Roth-Cöthen.

H. Copaux, *Über die Struktur des regulären aktiven chlorsauren Natriums.* Von Wyroubows Anschauungen (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 76; C. 1901. I. 1365) über das Drehvermögen ausgehend, gelangt Vf. bei der Unters. der Modifikationen des chlorsauren Natriums zu folgenden Resultaten: Das chlorsaure Natrium hat außer der kubischen drei doppeltbrechende Modifikationen, α eine rhombische, isomorph dem Kaliumnitrat, β eine monokline, isomorph dem Kaliumchlorat, γ eine pseudoreguläre rhombische. Wegen ihrer starken Doppelbrechung u. leichten Löslichkeit können α und β nicht das kubische Krystallgebäude bilden. Löst man 40 Teile Natriumchlorat, 40 Teile Natriumperchlorat u. 20 Teile Natriumnitrat in h. W., so scheiden sich beim Abkühlen strahlige Gebilde u. mitunter sehr regelmäßige dreiachsige Sterne ab, die nur 0,5% Natriumnitrat augenscheinlich als Mutterlaugeneinschlüsse enthalten. Diese Sterne bestehen aus 6 Individuen, welche wie γ doppelt brechen u. alle Eigentümlichkeiten der kubischen Modifikation erklären. Letztere verdankt also ihr Drehvermögen einer eigentümlichen Zwillingsverwachsung schwach doppeltbrechender, rhombischer, pseudoregulärer Individuen, während Wyroubow in der monoklinen die wahre Grundform erblickte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 508—10. [4/3.].) Hazard.

G. Bredig, *Über Kalkstickstoff.* 1. Nach Verss. in Gemeinschaft mit **W. Fränkel** und **E. Wilke**. Die Bindung von atmosphärischem *Stickstoff* durch *Calciumcarbid* ist zwar Gegenstand einer großen Anzahl von Patenten, aber wissenschaftlich noch durchaus nicht untersucht. Vor allem finden sich sehr widersprechende Ansichten über die Ursache der Beschleunigung durch Zusätze wie $CaCl_2$ etc. Zur experimentellen Unters. dieser Frage wurde eine nicht zu große Reaktionsmasse in dünner Schicht in ein lang gestrecktes Eisenschiffchen gebracht und die N-Zufuhr nur

höchstens auf die Geschwindigkeit reguliert, daß das Gas gerade angesaugt wurde. Die Temperatur konnte trotz der großen Rk.-Wärme auf 20 Grad konstant gehalten werden. Die Erwärmung erfolgte durch einen HERAEUSschen Widerstandsofen. Der Stickstoff wurde aus einem Meßzylinder zugeleitet, an dem die Geschwindigkeit des Ansaugens nach Belieben abgelesen werden konnte. Es ergab sich, daß ein Carbidgemisch mit 10% $CaCl_2$-Zusatz schon bei 800° eine sehr große Rk.-Geschwindigkeit besitzt. NaCl wirkt weniger stark beschleunigend, CaO, CaF_2 und $CaSO_4$ gar nicht, ebensowenig Zuckerkohle, Seesand und andere Stoffe, die die reagierende Oberfläche vergrößern könnten. Auch die Chloride der anderen Alkalien und Erdalkalien wirken beschleunigend, aber nicht so stark wie $CaCl_2$. (Z. f. Elektroch. 13. 69—75. 1/3. [5/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

W. Plato, *Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. II. Erstarrung von Salzgemischen und ihre thermischen Eigenschaften.* Die Erstarrungskurven von Salzgemischen werden nach der gleichen Methode wie diejenigen reiner Salze (Z. f. physik. Ch. 55. 721; C. 1906. II. 298) aufgenommen, indem die Abkühlung durch gleichmäßige Abnahme der Wärmezufuhr erfolgt. Die Formen, die die Einzelabkühlungskurven von Salzgemischen für den Fall, daß sich die Komponenten rein abscheiden und andererseits für den Fall, daß sich Mischkrystalle bilden, theoretisch zeigen müssen, werden eingehend besprochen.

Es werden Schmelzdiagramme der folgenden Systeme bis zu Temperaturen von ca. 1200° ermittelt: *$BaCl_2$—BaF_2, $SrCl_2$—SrF_2, $CaCl_2$—CaF_2, KCl—KF* u. *NaCl—NaF.* Die Erstarrungszeit betrug 500—800 Sekunden pro 30 g Substanz. Ob trotz dieser langsamen Abkühlung etwa noch geringe Mengen Schmelze übrig bleiben, die sich der Umwandlung entziehen, ist auf thermometrischem Wege nicht zu entscheiden. Aus den Diagrammen (vgl. dieselben im Original) sind folgende Schlüsse zu ziehen: Die Erdalkalisalze bilden Doppelsalze in einfach molekularem Verhältnis, nämlich: $BaCl_2 \cdot BaF_2$, $SrCl_2 \cdot SrF_2$ und $CaCl_2 \cdot CaF_2$. Diesen Verbb. entsprechen Maxima in den Schmelzkurven. Sie weisen mit den Chloriden durch Eutektika unterbrochene Reihen von Mischkrystallen auf; mit den Fluoriden Eutektika und Abscheidung von Mischkrystallen auf der Kurve Verb.—Eutektikum. — Reines *$BaCl_2$* hat bei 924,5° einen Umwandlungspunkt; dieser wird durch Zusatz von BaF_2 nicht erniedrigt. Es scheidet sich zuerst reines α-$BaCl_2$ ab, das sich dann in β-$BaCl_2$ umwandelt, und erst dieses bildet mit BaF_2 Mischkrystalle. *$CaCl_2$* reagiert bei längerem Schmelzen schwach basisch, was aber keine wesentlichen Fehler verursacht. Reines $CaCl_2$, sowie Gemische mit Fluorid bis zu ca. 14% zeigen starke Unterkühlungserscheinungen. — Die Alkalisalzsysteme zeigen beiderseitige F.-Erniedrigung bis zur Erreichung eines Eutektikums, wahrscheinlich ohne B. von Mischkrystallen. — Für die EE. der Chloride gibt Vf. folgende Werte: $SrCl_2$ 871,0°, $BaCl_2$ 958,9°, $CaCl_2$ 773,9°, NaCl 804,1°, KCl 772,3°. —

Für die Zus. der Eutektika anorgan. Salzpaare haben RUFF u. PLATO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2357; C. 1903. II. 413) früher Regelmäßigkeiten gefunden, die nunmehr auf Grund der ermittelten genauen Schmelzdiagramme eingehend geprüft werden. Die Zus. der gefundenen Eutektika ist in g %: für NaCl—NaF = 72,5 : 27,5; KCl—KF = 61,0 : 39,0; $CaCl_2$—CaF_2 = 85,25 : 14,75 und 51,5 : 48,5; $SrCl_2$ bis SrF_2 = 91,0 : 9,0 und 42,5 : 57,5; $BaCl_2$—BaF_2 = 85,5 : 14,5 u. 30,0 : 70,0. Berechnet man die Zahlen auf gleiche Mengen der einen Komponente, so zeigt sich, daß die dem Chlorid zugesetzten Mengen Fluorid im direkten Verhältnis der Atomgewichte ihrer Metalle stehen. Für die Eutektika der Ca- und Sr-Salze ist dabei als die eine Komponente das betreffende Doppelsalz Chlorid-Fluorid anzunehmen, während für Ba-Salze durch den Umwandlungspunkt von $BaCl_2$ Komplikationen eintreten. Allgemein ändern sich beim Übergang von Systemen mit gleichen Anionen,

aber verschiedenen Kationen die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten im Eutektikum proportional dem Atomgewicht des Kations.

Für die Schmelzwärmen der untersuchten Salze werden folgende Werte erhalten: KCl 86,0, NaCl 123,5, $CaCl_2$ 54,6, $SrCl_2$ 25,6, $BaCl_2$ 27,8, NaF 186,1, KF 108,0. Daraus lassen sich nach der VAN'T HOFFschen Formel die molekularen F.-Depressionen berechnen, und die so ermittelten Zahlen werden mit den direkt bestimmten Schmelzpunktserniedrigungen verglichen. Für die Alkalisalze ergibt sich gute Übereinstimmung. Für die Erdalkalisalze muß die Abscheidung von Mischkrystallen berücksichtigt werden. Dann ergibt sich die beobachtete Depression zu der 2,7—2,8fachen der berechneten. Man muß daher annehmen, daß in den Erdalkalisalzen die zugesetzte Menge der zweiten Komponente vollständig dissociiert ist. (Z. f. physik. Ch. **58**. 350—372. 5/3. Danzig. Anorg. und elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) BRILL.

Bertram B. Boltwood, *Über die letzten Zerfallsprodukte der radioaktiven Elemente*. 2. *Die Zerfallsprodukte des Urans.* In unveränderten primären Mineralien, die gleich alt sind, muß das Verhältnis eines jeden Zerfallsprod. zur Muttersubstanz einen unveränderlichen Wert besitzen, u. in Mineralien aus verschiedenen geologischen Perioden muß dieses Verhältnis mit dem Alter des Minerals zunehmen. An 43 in der Literatur vorhandenen Analysen uranhaltiger Mineralien wird gezeigt, daß diese Bedingung für das Verhältnis Blei : Uran erfüllt ist, und daß demnach, wie Vf. schon früher vermutet hat (Philos. Mag. [6] **9**. 613; C. **1905**. I. 1307), das *Blei* ein endgültiges Zerfallsprod. des Urans ist. Nimmt man an, daß die radioaktive Umwandlung von Uran zu Blei von der Entw. von *Helium* begleitet ist, so erhält man die Gleichung Uran (238,5) = Blei (206,9) + Helium (31,6). Die in einem Uranmineral vorhandenen Helium- u. Bleimengen müssen sich also verhalten wie 32 : 207. Auch diese Folgerung wird an dem vorhandenen Material bestätigt, so daß man auch das Helium als ein Zerfallsprod. des Urans bezeichnen darf. Nun kann man umgekehrt aus der analytisch gefundenen Zus. auf das Alter der Mineralien schließen und erhält Werte, die zwischen 410 und 2200 Millionen Jahren schwanken. Ähnliche Rechnungen, die mit *Thorium*mineralien angestellt werden, machen es wahrscheinlich, daß Blei und Helium nicht auch Zerfallsprodd. des Thoriums sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **23**. 77—88. Febr.; Physikalische Ztschr. **8**. 97—103. 15/2. [28/1.] Sloane Phys. Lab. Yale Univ. New-Haven. Conn. U. S. A.) SACKUR.

John Theodore Hewitt, *Ein neues Quecksilberoxychlorid.* Läßt man Lsgg. von NaOH und $HgCl_2$ in Kochsalzlsg. ineinander diffundieren, indem man eine Kochsalzlsg. von mittlerer D. dazwischen fügt, so scheiden sich sehr dunkelrote Krystalle einer *Verb.* $Hg_4O_3Cl_2$ ab. Löst man dieselben in h. verd. HNO_3 u. setzt Silbernitratlsg. zu, so entsteht kein Nd. Vf. fand dann, daß, wenn man einen Chlorsilbernd. in verd. HNO_3 suspendiert und Quecksilberoxyd zusetzt, nicht nur letzteres, sondern auch das Chlorsilber gelöst wird. Zur Best. des Chlors in dem Oxychlorid wird das letztere in verd. H_2SO_4 gelöst, das Quecksilber mit Natriumhyposulfit gefällt, der Überschuß dieses Reagens durch Oxydation mit verd. HNO_3 zerstört und das Chlor dann als AgCl gefällt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 10—11. 30/1.) POSNER.

Edward Divers, *Die Konstitution des Silbernitrits. Eine Richtigstellung.* RÂY und NEOGI haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit (S. 235) angegeben, daß Vf. die von ihnen zugunsten der oxylischen Konstitution des *Silbernitrits* angeführte Beweisführung als endgültig richtig angenommen habe. Vf. stellt fest, daß

diese Annahme auf einem Mißverständnis beruhe. (Proceedings Chem. Soc. 23. 11—12. 30/1.) POSNER.

Lüppo-Cramer, *Über das Verhalten von Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhalogenide.* 50 ccm *Bromsilberhydrosol* (ca. 0,2% AgBr), mit 1 ccm *Erythrosinlsg.* (1 : 400) versetzt, wird durch 5 ccm 10%ig. Na_2SO_4-, KNO_3-, NH_3-Lsg. nicht gefällt, durch NaCl nur getrübt, durch KBr gefällt. *Chlorsilberhydrosol* wird durch Erythrosin außer bei Elektrolytzusatz auch beim Kochen geschützt. Bei *Jodsilberhydrosol* ist die Schutzwrkg. bedeutend schwächer. Eine schwächere Schutzwrkg. als Erythrosin üben *Eosin*, *Fluoresceinnatrium*, *Gelatine*, annähernd die gleiche *Rosebengale* aus. Gereinigte Gelatine trübt AgBr-Hydrosol schon allein herheblich. *Tetramethylrhodaminmethylester* übte keine Schutzwrkg. aus. *Pinachrom* und *Isochinolinrot* (alkohol. Lsg. 1 : 1000) fällt gefärbtes AgBr. Besonders bei dem letzteren zeigte sich die auch bei anderen Farbstoffen zu beobachtende Erscheinung, daß die Nuance des Farbstoffes bei der Anfärbung des AgBr sich ändert (von fluorescierendem Gelbrot zu Blaurot).

Erythrosin verhindert ferner die Reifung von kolloidaler *Bromsilbergelatineemulsion*. Bei den praktisch verwendeten orthochromatischen Platten dürfte diese Schutzwrkg. kaum eine Rolle spielen. Das angefärbte Hydrosol wird nicht merklich langsamer reduziert als das reine. Auch zeigte sich der Einfluß der Anfärbung auf das Kornwachstum nicht mehr bei dem relativ gröberen Korn einer Bromsilberdiapositivemulsion. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 227—29. Febr. Frankfurt a. M. Wiss. Lab. d. Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) GROSCHUFF.

Wladimir Smirnow, *Verteilung von $SnCl_4$ zwischen Wasser und Xylol.* Bei gewöhnlicher Temperatur geht beim Schütteln von *Xylol* mit wss. *Zinnchloridlsg.* kein $SnCl_4$ in die Xylolschicht über. Die Verss. werden daher bei höheren Temperaturen, bei 66°, 80°, 95° und 111° ausgeführt. Xylol wird mit $SnCl_4$-Lsg., (um hohe Konzentrationen zu erreichen, werden statt Lsgg. einfach das Penta-, Tetra-oder Trihydrat des $SnCl_4$ verwendet) innerhalb eines Heizmantels vermischt und gerührt. Nach dem Entmischen der beiden Schichten wird das Sn gewichtsanalytisch als SnO_2 bestimmt, das Cl′ titriert. Es war keine Hydrolyse des $SnCl_4$ zu beobachten.

Aus den Versuchsresultaten geht hervor, daß der Verteilungskoeffizient abhängig ist einerseits von der Temperatur, andererseits aber auch vom Wassergehalt der $SnCl_4$-Lsg., resp. des angewandten Hydrats. Er beträgt z. B. bei 80° für $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 228,5, für $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ 27,0, für $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ 4,4. Zur Erklärung dient die Tatsache, daß das $SnCl_4$ in wss. Schicht Hydrate bildet, die leicht in ihre Bestandteile dissoziieren (vgl. auch BIRON Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 37. 963; C. 1906. II. 735). Nur das $SnCl_4$ aber verteilt sich zwischen beiden Lösungsmitteln, die Hydrate sind in Xylol unl. Je höher nun die Temperatur und je geringer die Wassermenge, desto weiter geht die Dissoziation, desto mehr wächst die Menge freien $SnCl_4$, desto kleiner also der Verteilungskoeffizient. Damit stimmen die obigen Zahlen überein. Für das System $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ — Xylol ist der Verteilungskoeffizient nahezu unabhängig von der Temperatur, offenbar sind hier in der wss. Schicht keine Hydrate mehr vorhanden, sondern sie sind schon vollständig dissoziiert. Diese Annahme wird durch Beobachtungen MEYERHOFFERS (C. 91. II. 452) bestätigt. (Z. f. physik. Ch. 58. 373—380. 5/3. 1907. [Okt. 1906]; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1243—52. 19./3. 1907. [1./11. 1906.] St. Petersburg. Univ.) BRILL.

H. R. Ellis, *Darstellung von Titantetrachlorid aus Rutil.* Rutil wird im Muffelofen auf 1000° erhitzt und noch rotglühend in kaltes Wasser gebracht, wobei er so

spröde wird, daß er sich leicht pulvern läßt. Das Pulver wird auf ca. 500° erhitzt u. heiß mit nicht ganz dem halben Gewicht Aluminiumpulver im Hessischen Tiegel gemischt. Man zündet dann das Gemisch mit brennendem Mg an u. bedeckt bei beginnender Rk. den Tiegelinhalt mit einer Mg-Schicht, um das Titan vor der Luft zu schützen. Das k. Rk.-Prod. wird dann bei Rotglut in einer Verbrennungsröhre mit einem trocknen Cl-Strom behandelt, wobei sich das $TiCl_4$ in einer als Vorlage dienenden WURTZschen Flasche ansammelt. Durch fraktionierte Dest. wird es vom $SiCl_4$ getrennt; es siedet bei 136°. Die B. einer recht beträchtlichen Menge $SiCl_4$ weist darauf hin, daß freies Si neben Ti entstanden war; da aber SiO_2 von Al nur schwierig unter fortdauernder Wärmezufuhr reduziert wird, so muß die große Bildungswärme des Al_2O_3, welche bei der Reduktion des TiO_2 frei wird, Ursache der Reduktion der SiO_2 sein. (Chem. News 95. 122—23. 15/3.) FRANZ.

L. Vanino u. F. Hartl, *Über die Wechselwirkung zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge* (cf. VANINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1764; 38. 3804; C. 98. II. 377; 1903. II. 1237). Das quantitative Studium der Einw. von Formaldehyd auf Silbernitrat bei Ggw. starker Basen wird auf $AuCl_3$ ausgedehnt. Arbeitet man im Sinne der Gleichungen:

$$2AuCl_3 \cdot HCl + 2NaOH = Au_2O_3 + 8NaCl + 5H_2O$$
$$\text{und: } Au_2O_3 + 3NaOH + 3HCOOH = 2Au + 3HCOONa + 3H_2O$$

oder besser (nach vollständiger Neutralisation mit NaOH) im Sinne der Gleichung:

$$2AuCl_3 \cdot NaCl + 9NaOH + 3HCOOH = 2Au + 3HCOONa + 8NaCl + 6H_2O,$$

so erfolgt die Au-Fällung quantitativ. Die Fl. muß stark umgerührt, da sonst etwas Au kolloidal gel. bleibt, Reibung der Gefäßwand dabei (zur Verhütung der B. von Au-Spiegeln) vermieden werden. Der Nd., auf Goochtiegel filtriert, wird mit h. W. ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Die Übereinstimmung mit der Fällung durch H_2O_2 u. NaOH (VANINO u. SEEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1968; C. 99. II. 320) ist gut.

Arbeitet man dagegen im Sinne der Gleichungen:

$$2AuCl_3 \cdot HCl + 2NaOH = 2AuCl_3 \cdot NaCl + 2H_2O$$
$$\text{und: } 2AuCl \cdot NaCl + 6NaOH + 3HCOOH = 2Au + 3HCOOH + 8NaCl + 3H_2O,$$

so ist die Fällung auch in der Wärme unvollständig. Im Gegensatz zu Ag versagt die Fällung bei starkem Überschuß von Formaldehyd u. Natronlauge vollständig, auch die H_2-Entw. bleibt aus.

Mit A. gereinigtes KOH oder NaOH gibt tiefgrüne, tiefviolette, indigoblaue (bis Permanganatfarbe) kolloidale Au-Lsgg. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 272—74. März.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. W. Brühl, *Die optischen Wirkungen aneinanderstoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. I.* Vf. hat in Fortsetzung seiner 1879 begonnenen Arbeiten über den Einfluß des Sättigungsgrades oder der sog. mehrfachen Bindungen der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen, insbesondere das über die Moldispersion vorhandene, in der Literatur ziemlich zerstreute Material zusammengestellt und daraus die folgenden zwei Grundgesetze abgeleitet: 1. Alle diejenigen Verbb., in welchen ungesättigte Atomgruppen vorkommen — ihre Art und auch ihre Zahl sei eine beliebige —, besitzen, wenn diese Gruppen „isoliert“, d. h. mit keinem zweiten

ungesättigten Komplex direkt verkettet sind, normale (aus der Saturationsformel zu berechnende) Molrefraktion und auch annähernd normale Moldispersion. Beispiele: Äthylen, Diallyl etc. — 2. Verbb., in welchen direkt aneinanderstoßende, „konjugierte" ungesättigte Gruppen enthalten sind, ergeben „Exaltationen" in bezug auf Molrefraktion und in noch stärkerem Grade in bezug auf Moldispersion. Beispiele: Cyan, $\Delta^{1,3}$-Butadien, Isodiallyl etc. Als ungesättigt funktionieren nicht nur Atomgruppen mit sog. mehrfachen Bindungen, wie C : C, C·C, C : O, C : N, C·N, sondern auch OH, NH_2 und (was hier nicht besonders nachgewiesen wurde) noch andere Komplexe mit Residualaffinität, wie NH·R, NR_2, NO, NO_2 etc.

Diesen zwei Grundgesetzen untergeordnet, sind dann folgende zwei Spezialgesetze abgeleitet worden: 1. In allen aromatischen Gebilden, in welchen die Kohlenstoffatome des Benzolringes direkt nur mit einwertigen Atomen oder mit gesättigten Atomgruppen verkettet sind (die Seitenketten mögen im übrigen — an entfernteren Stellen — auch beliebige ungesättigte Komplexe enthalten), befinden sich die drei äthenoiden Bindungen des Benzols in „neutral konjugiertem" Zustande, in welchem sie sich spektrochemisch von „isolierten" äthenoiden Bindungen nicht unterscheiden. Beispiele: Benzol selbst, seine Homologen- u. Halogenderivate, ferner alle Abkömmlinge des Benzyls, also auch Benzyläthylen, $C_6H_5CH_2 \cdot CH : CH_2$, Tetrahydronaphthalin, $C_6H_4{=}(CH_2)_2{=}C_2H_4$, etc. — 2. Aromatische Gebilde, in welchen ein oder mehrere C-Atome des Benzolringes direkt, mit beliebigen ungesättigten Atomgruppen verkettet („festgelegt") sind, und auch alle Derivate, in welchen die Gleichheit der 6 Ringkohlenstoffatome infolge irgend welcher wesentlichen Änderungen nicht mehr besteht, ergeben optische Exaltationen, deren Betrag von der Art und Anzahl der nunmehr vorhandenen „aktuell konjugierten" Gruppen abhängt. Beispiele: Styrole und Cinnamanverbb., Naphthalin und Phenanthren, phenylierte Amine, Aldehyde, Nitrile etc., exocyclische oder isoaromatische Gebilde, gewisse Terpene u. Campher mit konjugierten, ungesättigten Gruppen etc.

Eine Vorausberechnung der für jeden Strukturfall zutreffenden Molrefraktion und -dispersion ist bis jetzt auf Grund dieser Gesetze nur für gewisse Klassen von Stickstoffverbb. möglich, bei welchen die Konstanten für die ungesättigten Gruppen NH_2, NO_2, C=N, C≡N etc., bzw. für den in diesen befindlichen Stickstoff sowohl in „isoliertem" als auch in verschiedenartig „konjugiertem" Zustande ermittelt worden sind (vgl. Brühl, Z. f. physik. Ch. **1895—1898**). In anderen Fällen läßt sich, bis weiteres Material gesammelt worden ist, für ein bestimmtes Strukturbild nur sagen, ob ihm normale Molrefraktion und -dispersion zukomme, oder ob Exaltationen zu erwarten sind, deren Betrag dann bis zu einem gewissen Grade abzuschätzen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 878—902. 9/3. [Febr.] Heidelberg.)

Leimbach.

Gervaise Le Bas, *Eine Beziehung zwischen den Atomvolumina einiger organischer Verbindungen an ihrem Schmelzpunkt und ihren Wertigkeiten. Interpretation mit Hilfe der Barlow-Popeschen Theorie.* (J. Chem. Soc. London **91**. 112—15. Jan. Municipal-School of Technologie. Manchester. — C. **1907**. I. 399.) Sackur.

Felix B. Ahrens, *Über Octane aus Steinkohlenölen.* Durch Dest. der nach der Nitrierung von Toluol abgetriebenen Öle und Befreiung von noch vorhandenem Toluol mittels Nitriergemisch erhält man eine farblose Fl. vom Kp. 121—125°; die Fraktion 121—122° bildet eine farblose Fl. der Zus. C_8H_{18}, erstarrt erst in fl. Luft paraffinähnlich, D_{22}. 0,7245. Mit Cl entstehen Mono-, Di- u. Trichlorverbb. — *Verb.* $C_8H_{17}Cl$, farblose Fl., Kp. 164—166°. — *Verb.* $C_8H_{16}Cl_2$, gelbe Fl., Kp_{40}. 122—124°. — Das mit Br entstehende Prod. zers. sich bei der Dest. — Durch 12-stünd. Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,075) auf 130° entstehen außer sek. und tertiären Nitroverbb. 2 Säuren: *β-Methyloxyglutarsäure*, $C_4H_7(OH)(CO_2H)_2$ (?), dicker, gelber Sirup, zers.

sich bei der Vakuumdest. $Ag_2 \cdot C_4H_7(OH)(CO_2)_2$, gelatinöser Nd. — *Säure* $C_7H_{12}O_7$, weiße Kryställchen (aus h. A.), F. 184°. — Die Nitroverbb. wurden mittels Na-Äthylat getrennt. *Tertiäres Nitrooctan*, $C_8H_{17}O_2N$, fast farblose Fl., Kp_{26}. 113 bis 114°, $D_{19,5}$. 0,9671. — *Sek. Nitrooctan*, $C_8H_{17}O_2N$, fast farblose Fl., Kp_{30}. 114—115°, $D_{19,5}$. 0,9342. — Die Nitroverbb. wurden mit Stanniol und HCl reduziert und die entstandenen Basen über die Pikrate isoliert.

Die tertiäre Base gibt eine geringe Menge eines in Bzl. unl. Pikrats, Krystalle (aus A.-W.), F. 200°; die Hauptmenge des *Pikrats*, $(C_8H_{17}NH_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ist l. in Bzl.; Krystalle (aus W.), F. 138°; gibt mit Alkali die *Base* $C_8H_{17}NH_2$, eine farblose, scharf riechende Fl., Kp. 155—156°, $D_{22,5}$. 0,8051. — $(C_8H_{17}NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Krystalle, ll. in W., A. u. A.-Ä., zers. sich über 200°. — $(C_8H_{17}NH_2) \cdot HAuCl_4$, Nadeln oder Krystalle, F. 77—79°, sll. in W. — Die sekundäre Base gibt zwei Pikrate: *Pikrat* $(C_8H_{17}NH_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ vom F. 108°, Nadeln (aus Bzl.), l. in A. und h. W.; gibt mit Kali eine scharf riechende, farblose *Base* $C_8H_{17}NH_2$, Kp. 164—166°, $D_{22,5}$. 0,801. — $(C_8H_{17}NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber, krystallinischer Nd., schwärzt sich über 200°; ll. in k. W., A. und A.-Ä. — $C_8H_{17}NH_2 \cdot HAuCl_4 + 1^1/_2 H_2O$: gelbe Nädelchen (aus W.), F. 41—42°; ll. in W. — *Pikrat* $(C_8H_{17}NH_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ vom F. 82—83°, gelbe Nadeln, l. in Bzl., A. und W.; gibt eine *Base* $C_8H_{17}NH_2$ vom Kp. 163—164°, $D_{22,5}$. 0,788. — $(C_8H_{17}NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Blättchen oder Nadeln, zers. sich über 200°; ll. in W., A. und A.-Ä. — $(C_8H_{17}NH_2) \cdot HAuCl_4 + 1^1/_2 H_2O$: gelbe Blättchen, F. 42—43°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 848—52. 9/3. [16/2.] Breslau. Landwirtschaftl.-techn. Inst. d. Univ.) Bloch.

Louis Meunier und **E. Desparmet**, *Über einige Reaktionen des Natriumamids.* 1. Einwirkung von Natriumamid auf die Polyhalogenderivate der KW-stoffe. Läßt man *Äthylenbromid* auf pulverisiertes Natriumamid bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluß auftropfen, so entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von *Acetylen* u. NH_3: $CH_2Br \cdot CH_2Br + 2NH_2Na = CH \vdots CH + 2NaBr + 2NH_3$. — *Chlf.* reagiert unter den gleichen Versuchsbedingungen anfangs sehr schwer, dann aber explosiv, so daß man umgekehrt kleine Mengen von pulverisiertem NH_2Na in überschüssiges Chlf. eintragen muß, um bei gelinder Wärme eine ruhige Einw. zu erzielen. Es entwickelt sich hierbei gemäß der Gleichung:

$$CHCl_3 + 4NH_2Na = CNNa + 3NaCl + 3NH_3$$

Ammoniak unter Abscheidung von NaCl und *Cyannatrium*. — Erhitzt man Chlf. in Ggw. von wasserfreiem Bzl. mit 1 Mol. Anilin und 3 Mol. Natriumamid, so bildet sich *Carbylamin*:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CHCl_3 + 3NH_2Na = 3NaCl + 3NH_3 + C_6H_5 \cdot NC.$$

Bromoform reagiert noch heftiger als Chlf. — Bei diesen Rkk. entzieht also jedes Mol. Amid wie alkoh. KOH den Verbb. 1 Mol. HBr.

Verwendung von Na-Amid an Stelle von Na-Äthylat zur Darstellung von Na-Verbindungen: Die *primären und sekundären Basen*, wie Anilin und Diphenylamin, reagieren in äth. Lsg. mit Na-Amid unter B. der korrespondierenden Na-Verbb. — Durch tropfenweisen Zusatz einer äth. Lsg. von 1 Mol. Diphenylamin zu einem geringen Überschuß von Na-Amid in Ggw. von Benzylchlorid entsteht in guter Ausbeute *Diphenylbenzylamin*, F. 85—86°. — Die Diazoaminoverbb. bilden bei der Einw. von Na-Amid ebenfalls die entsprechenden Na-Verbb., z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NNa \cdot C_6H_5$. — Aus äquimolekularen Mengen von Malonester und Na-Amid in Ggw. von Bzl. entsteht in der Kälte zunächst eine gallertartige Additionsverb., $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(ONa)(NH_2) \cdot OC_2H_5$, die in der Wärme unter Abspaltung von NH_3 als Na-Verb., $(COOC_2H_5)_2 \cdot CHNa$, in Lsg. geht.

Einwirkung von Na-Amid auf Aldehyd: Auf tropfenweisen Zusatz von Acetaldehyd zu Na-Amid in Ggw. von Ä. bei 0° entsteht in einer trockenen H-Atmosphäre ein Gemisch von Aldehydammoniak u. Iminnatrium, $CH_3\cdot CH:NNa$, welches nicht völlig getrennt werden kann:

$$CH_3\cdot CHO + 2NH_2Na = CH_3\cdot CH:NNa + NaOH + NH_3.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 273—75. [4/2.*].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über den Äthyläther des α,α-Dichlorisopropylalkohols und über den Dibromacetaldehyd.* Veranlaßt durch eine Mitteilung von A. WOHL (S. 625) berichtet Vf. über die von ihm in der gleichen Richtung zum Zweck der Darst. von Lactaldehyd unternommenen Verss., wobei er sich das Studium des Dibromacetaldehyds für einige Zeit vorbehält. — Bei der Kondensation des Dibromacetaldehyds mit CH_3MgJ bildet sich der erwartete *α,α-Dibromisopropylalkohol* allem Anschein nach, jedoch ist das fl. Reaktionsprod. weit weniger beständig als der α,α-Dichlorisopropylalkohol, da er sich bei der Dest. teilweise zers. — Der Äthyläther des α,α-Dichlorisopropylalkohols, $CH_3\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CHCl_2$, Fl., Kp. 145—146°, welcher als Nebenprod. bei der Darst. des Trichlorbutyracetals (S. 152) entsteht, bildet beim Erhitzen mit Bleioxyd u. W. im Rohr auf 180—200° anstatt des erwarteten Äthyllactaldehyds lediglich Chloräthyl (oder A.) und Bleipropionat:

$$2CH_3\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CHCl_2 + 2PbO = (CH_3\cdot CH_2\cdot COO)_2Pb + PbCl_2 + 2C_2H_5Cl.$$

Die Propionsäure verdankt ihre B. wahrscheinlich einer inneren Umlagerung des zunächst entstehenden Oxyds $CH_3\cdot\overline{CH\cdot O\cdot C}HOH$. Jedenfalls steht der Verlauf der Rk. in Widerspruch mit der Theorie von NEF über die Äthylidenspaltung. Der Lactaldehyd dürfte demnach aus einem α,α-Dichlor-β-hydroxypropylderivat nicht darstellbar sein.

Die Einw. von Phenylhydrazin und Semicarbazid auf den Dibromacetaldehyd führt zu den korrespondierenden Glyoxalderivaten. Vf. studierte ferner die Einw. der Alkalien auf den Dibromaldehyd und die Darst. u. Eigenschaften des Dibromacetals. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 272—73. [4/2.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Verschiedene Synthesen des Dimethylisopropylcarbinols,* $(CH_3)_2COH\cdot CH(CH_3)_2$. Bei den folgenden Bildungsweisen des Dimethylisopropylcarbinols handelt es sich nicht um eine intramolekulare Umlagerung, sondern um eine Reihe intermediärer Rkk. *α-Chlorisobutyraldehyd,* $(CH_3)_2CCl\cdot CHO$, reagiert mit CH_3MgBr in folgendem Sinne:

$$(CH_3)_2CCl\cdot CH(CH_3)\cdot OMgBr \longrightarrow (CH_3)_2\overline{C\cdot O\cdot C}H\cdot CH_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(OMgBr)\cdot CH(CH_3)_2.$$

Diese Reaktionsauffassung wird durch folgende Tatsachen gestützt. Läßt man das CH_3MgBr nicht auf den Chlorisobutyraldehyd, sondern auf dessen Chlorisobutylderivat, $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot OC_4H_9$, einwirken, so erhält man, da hier eine Rk. zwischen den Komplexen $\equiv$CCl— und —CH·OMgBr— nicht möglich ist, die Verb. $(CH_3)_2CCl\cdot CH(OC_4H_9)\cdot CH_3$, Kp_{774}. 178—179°. Das Chlor des Komplexes $(CH_3)_2CCl$— tritt also mit dem CH_3MgBr nicht direkt in Rk. Trägt man übrigens den Isobutyläther, $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot OC_4H_9$, umgekehrt in überschüssiges CH_3MgBr ein, so entsteht die ungesättigte *Verb.* $(CH_3)_2C:C(OC_4H_9)\cdot CH_3$, Kp. 162—164°. *Trimethyläthylenoxyd,* $(CH_3)_2\overline{C\cdot O\cdot C}H\cdot CH_3$, reagiert ferner mit CH_3MgBr leicht unter B. von Dimethylisopropylcarbinol.

Amylenmonochlorhydrin, $(CH_3)_2CCl\cdot CHOH\cdot CH_3$, erhalten durch Addition von

HCl an Trimethyläthylenoxyd, reagiert mit CH_3MgBr zunächst unter Entw. von CH_4 und B. des Komplexes $(CH_3)_2CCl\cdot CH(OMgBr)\cdot CH_3$, der darauf mit einem zweiten Mol. CH_3MgBr, wie oben, das Dimethylisopropylcarbinol bildet.

Unter diesen Umständen erscheint die Synthese des *Pentamethyläthanols*, $(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus CH_3MgBr und Chlorisobuttersäureäthylester (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1023; C. **1906**. II. 15) in einem ganz anderen Lichte. Es reagiert höchst wahrscheinlich auch hier das CH_3MgBr nicht gleichzeitig direkt auf den Komplex $(CH_3)_2CCl$— u. die Estergruppe —$COOC_2H_5$, sondern das Chloratom bleibt zunächst intakt, und es bildet sich intermediär der Komplex $(CH_3)_2CCl\cdot C(CH_3)_2\cdot OMgBr$, worauf das Chloratom mit dem Rest OMgBr unter B. von MgClBr und Tetramethyläthylenoxyd, $(CH_3)_2\overline{C\cdot O\cdot C}(CH_3)_2$, in Rk. tritt. Dieses Oxyd verbindet sich sodann mit einem weiteren Mol. CH_3MgBr zu dem Komplex $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot OMgBr$, der bei der Zers. durch W. das Pentamethyläthanol liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 308—13. [11/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. Paternò u. R. Spallino, *Untersuchungen über die Konstitution des Dioxyäthylens.* Die Arbeit von FAWORSKI (S. 15) veranlaßt Vf., unter Hinweis auf die bereits von PATERNÒ am 12. März und am 10. Dez. 1905 der Società Chimica di Roma gemachten Mitteilungen die Ergebnisse ihrer vorläufigen Unterss. bekannt zu geben. Das nach den Angaben von WÜRTZ bereitete *Bromür* des *Äthylenoxyds*, eine sehr wenig stabile Verb., F. 65°, im Vakuum bei Ggw. von H_2SO_4 vollständig flüchtig, ergab bei kryoskopischen Bestst. in Bzl. Zahlen zwischen 190,7—218,7, Rechnung für $(C_2H_4O)_2Br_2$ 218. Das ebenfalls nach WÜRTZ gewonnene *Dioxyäthylen*, F. 9°, Kp. 101°, verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Br zum Bromür, aus dem es entstanden ist. Das entsprechende *Jodür*, $(C_2H_4O)_2J_2$, aus Dioxyäthylen durch Erwärmen mit Jod erhältlich, bildet Krystalle, F. 85°, unzers. destillierbar. Das aus Dioxyäthylen mit konzentrierter H_2SO_4 gewonnene *Sulfat*, $(C_2H_4O)_2H_2SO_4$, aus Bzl. weiße, zerfließliche Nadeln, F. 101°, ist im Exsiccator bei Ggw. von P_2O_5 haltbar. *Quecksilberchloridverb.*, $(C_2H_4O)_2HgCl_2$, weißer Nd., l. in w. W., A. u. Ä., beim Erhitzen sublimierbar. — Beim Erhitzen von Dioxyäthylen mit konz. HJ auf 140° im Einschmelzrohr schied sich Jod ab, ferner ließen sich ein Alkyljodid, wahrscheinlich C_2H_5J, und *Essigsäure* nachweisen. Auch verbindet es sich mit PCl_5 und $POCl_3$ und liefert mit $KMnO_4$ *Oxalsäure* und CO_2. Nach diesen Unterss. verhält sich Dioxyäthylen wie Verbb. mit einer doppelten Bindung u. zeigt andererseits die typischen Eigenschaften von Verbb. mit basischem Sauerstoff. Doch ist die von PATERNÒ für dasselbe angenomme Formel $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!O:O\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$ statt der WÜRTZschen $O\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!O$ ausgeschlossen, weil das bereits von LAURENZO als identisch mit dem WÜRTZschen Dioxyäthylen angesehene Diäthylenanhydrid, Kp. 95°, mit Br das charakteristische Bromür des Dioxyäthylens ergab u. nach seiner B. der WÜRTZschen Formel entspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**. I. 87—92. 20/1.) ROTH-Cöthen.

R. Kremann, *Über die eigenartige Wirkung von H-Ionen bei der Bildung von sauren Alkylsulfaten aus den neutralen durch Wasser im heterogenen System.* (Cf. S. 702.) Bei ca. 30—40° erfolgt die Zers. der Äthylschwefelsäure durch W. so langsam, daß sie im Vergleich zu der Rk.:

$$(C_2H_5)_2SO_4 + H_2O \longrightarrow (C_2H_5)HSO_4 + C_2H_5\cdot OH$$

vollständig zu vernachlässigen ist. Man kann durch Best. des Säuretiters den zeit-

lichen Fortschritt der letzteren Rk. messen. Da *Diäthylsulfat* in W. wl. ist, u. somit eine Rk. im heterogenen System vorliegt, gilt die Formel für monomolekulare Rk. Ebenso verhält sich *Dimethylsulfat*.

Die Erwartung, daß H-Ionen die Rk. katalytisch beschleunigen würden, bestätigte sich nicht. Vielmehr bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit bis gegen Ende konstant. Säurezusatz wirkt bei höheren Säurekonzentrationen sogar verzögernd. Ob dies auf die spez. Natur der Ester zurückzuführen ist (cf. PRÄTORIUS, Monatshefte für Chemie **26**. 1; C. **1905**. I. 517) oder hier eine Eigentümlichkeit heterogener Systeme vorliegt, kann im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der Ester nicht entschieden werden. Bei der Verseifung durch Alkali tritt eine bedeutende, der Alkalikonzentration proportionale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Bei HCl-Zusatz findet eine Nebenrk. $SO_4(C_2H_5)_2 + HCl \longrightarrow SO_4H(C_2H_5) + C_2H_5Cl$ statt, ohne daß die vorerwähnte Verseifung beschleunigt wird. Die Geschwindigkeit der B. von *Chloräthyl* ist schon in 2-n. HCl merklich größer, als die der Verseifung und der Säurekonzentration proportional. HNO_3 verhält sich ähnlich (B. v. *Äthylnitrat*).

Der Temperaturkoeffizient der Abspaltung der ersten Alkylgruppe ist abnorm hoch. Vf. ist geneigt, dies als Eigenheit heterogener Systeme anzusehen.

Experimenteller Teil. 0,5 ccm der Ester, durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt, abgemessen mit einer Pipette, die noch $^1/_{1000}$ ccm schätzen ließ, wurden mit 10 ccm W., bezw. Säuren, Alkali geschüttelt und in verschiedenen Zeitintervallen der Titer bestimmt. Das Zahlenmaterial ist im Original in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Geschwindigkeit bei der Verseifung durch W. von Dimethylsulfat bei 33,5° im Mittel 0,0080, Diäthylsulfat bei 24,0° 0,0024, 34,0° 0,00155, 44° 0,0066; Temperaturkoeffizient von Dimethylsulfat 3,5, Diäthylsulfat 4,2 pro 10°. Durch 0,4-n. H_2SO_4 wird die Geschwindigkeit nicht beeinflußt, durch 1,0- u. 2,0-n. merklich verzögert.

Bei der Verseifung von Diäthylsulfat durch HCl wird ein kleinerer Endtiter als bei der Rk. mit W. gefunden. Daraus läßt sich die Menge des gebildeten Chloräthyls berechnen und damit auch die Geschwindigkeit der B. des letzteren. Bei einzelnen Verss. wurde die Chloräthylmenge direkt bestimmt (indem nach Beendigung der Rk. durch die Fl. geleitete Luft über rotglühenden, HCl-freien Kalk geführt und die Cl-Menge im Kalk bestimmt wurde), und in guter Übereinstimmung mit der Berechnung gefunden. HNO_3 wirkt schwächer als HCl, insofern als selbst in 2-n. HNO_3 noch immer die Äthylnitratbildung mit geringerer Geschwindigkeit verläuft, als die Zers. durch W. Die letztere wird gegenüber der Zers. durch W. allein proportional der Säurekonzentration etwas beschleunigt. Da bei den beiden anderen Säuren eine solche Beschleunigung nicht zu konstatieren war, spielt hier möglicherweise die Natur des Anions mit. (Monatshefte f. Chemie **28**. 13—32. 16/2. 1907. [16/11. 1906.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Otto Schmidt, *Über die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden*. 2. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2413; C. **1906**. II. 1010.) Der Vf. bemühte sich, für die Existenz der *Formaldehydthioschwefelsäure*, deren Isolierung bisher nicht gelang, weitere Beweise zu finden. Er studierte die in wss. Lsgg. üblichen Zersetzungsrkk., besonders die Rk.:

$$HO{\cdot}CH_2{\cdot}S{\cdot}SO_3H = CH_2O + HS{\cdot}SO_3H.$$

Nach speziellen Verss. ist die Schnelligkeit und Stärke der S-Abscheidung ein Maß für die in Lsg. befindliche freie Thioschwefelsäure. Es zeigte sich hier, daß, je größer die Konzentration des Formaldehyds, um so geringer die Menge der mittels S-Abscheidung nachweisbaren freien Thioschwefelsäure war; beim Mischen äqui-

valenter Mengen von $^1/_1$-n. Lsgg. von Thioschwefelsäure u. $^1/_2$-n. Lsgg. von Formaldehyd verschwindet der Formaldehydgeruch, bei einem Verhältnis 1,32 Mole Formaldehyd auf 1 Mol. Thioschwefelsäure ist die S-Abscheidung unmerklich. Die Vergrößerung der Formaldehydkonzentration wirkt wie die Vergrößerung der Alkoholkonzentration bei der Esterbildung, tatsächlich liegt in der Rk.

$$CH_2<^{OH}_{OH} + HS \cdot SO_3H = CH_2<^{OH}_{S \cdot SO_3H} + H_2O$$

eine Esterbildung vor. HCl-Zusatz erhöht die Beständigkeit der Formaldehydthioschwefelsäurelsgg. Das Filtrat der bei der Zers. eintretenden Thioformaldehydabscheidung enthält H_2SO_4, deren B. unter Umständen nahezu quantitativ gemäß den Gleichungen:

$$1.\ HO \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H = CH_2S + H_2SO_4; \qquad 2.\ 3CH_2S = (CH_2S)_3$$

erfolgt. In verd. Lsgg. erfolgt keine Trithioformaldehydausscheidung, die Rk. 1. ist umkehrbar u. führt zu Gleichgewichtszuständen. Bei Verss. zu Titrationen der Formaldehydschwefelsäure mit Jod ergab sich: Während der Zusatz selbst von viel Formaldehyd an der Rk. zwischen J u. $Na_2S_2O_3$ nichts änderte, verläuft die Rk. mit freier Thioschwefelsäure viel langsamer, u. zwar ist die Geschwindigkeit der Rk. um so kleiner, je größer die Menge gebundener Thioschwefelsäure in der Lsg. ist; alle Mittel, welche die B. der Formaldehydthioschwefelsäure begünstigen, Vergrößerung der Formaldehyd-, der HCl- und der Gesamtkonzentration, verringern auch die Geschwindigkeit der Jodrk.

Diese Tatsachen zeigen, daß bei Ggw. von Formaldehyd die Thioschwefelsäure in Lsg. zum Teil nicht mehr als solche nachweisbar ist, sondern teilweise gebunden in Lsg. als Formaldehydthioschwefelsäure, genau wie in den Lsgg. von Aldehyden und schwefliger Säure aldehydschweflige Säuren sich finden. Die reine Formaldehydthioschwefelsäure wird einen Grad der hydrolytischen Spaltung von etwa derselben Größenordnung wie die glucoseschweflige S., bezw. deren Na-Salz aufweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 865—73. 9/3. [28/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

A. Piutti und **G. Magli**, *Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das Drehungsvermögen der wässerigen Lösungen einiger Monoalkylaspartate.* Die von den Vff. untersuchten Aspartate wurden aus der in den betreffenden Alkoholen suspendierten Asparatsäure durch trockenes HCl-Gas dargestellt und über das Cu-Salz gereinigt. In dieser Weise wurden gewonnen *Monomethylaspartat*, $CH_3CO_2CH_2CH(NH_2)COOH$, weiße, glänzende Blättchen, F. 180—181° unter Zers., l. in W., sd. A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl. Cu-Salz, $(C_5H_8O_4N)_2Cu$, blaue Blättchen (aus sd. W.). — *Monoäthylaspartat*, $C_6H_{11}O_4N$, weiße Blättchen (aus W. oder A.), F. 189 bis 190°, bei 192° sich zers., ll. in W., sl. in w., wl. in k. A., unl. in Ä., Bzl. u. CS_2. Cu-Salz, $(C_6H_{10}O_4N)_2Cu$, Blättchen. — *Monoallylester*, $C_7H_{11}O_4N$, gelbliche, nadelförmige Krystalle, F. 194—195°, l. in W., unl. in den üblichen Solvenzien. Cu-Salz, $(C_7H_{10}O_4N)_2Cu$, blaue Blättchen. — *Monopropylester*, $C_7H_{13}O_4N$, weiße Schuppen, F. 200°, ll. in w. W., wl. in A. und unl. in anderen Solvenzien. Cu-Salz, $(C_7H_{12}O_4N)_2Cu$. — *Monoisopropylester*, $C_7H_{13}O_4N$, lange, weiße Nadeln (aus W. im Vakuum), F. 209—210°, ll. in w. W., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. u. Bzl. Cu-Salz, $(C_7H_{12}O_4N)_2Cu$. *Monobutylester*, $C_8H_{15}O_4N$, weiße Schuppen, F. 197—198°, sll. in sd. W., wl. in A., unl. in Chlf., Ä. und Bzl. Cu-Salz, $(C_8H_{14}O_4N)_2Cu$, blaue Blättchen. — *Monoisobutylester*, $C_8H_{15}O_4N$, weiße Schuppen, F. 197—198°, sl. in w. W., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl. Cu-Salz, $(C_8H_{14}O_4N)_2Cu$. Krystalle. — *Monoisoamylester*, $C_9H_{17}O_4N$, weiße Schuppen, F. 195—196°, sll. in sd. W., wl. in

k. W. und A., sl. in w. Essigester, unl. in den übrigen Solvenzien. Cu-Salz, $(C_9H_{16}O_4N)_2Cu$.

Vff. haben von diesen Monoalkylaspartaten möglichst genau in einer von ihnen ausführlich beschriebenen Weise mit dem in LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, S. 324, angegebenen App. das Rotationsvermögen bestimmt, wobei sie $^2/_5$-, $^1/_5$- u. $^1/_{10}$-molare Lsgg. verwandten u. die Bestst. bei Temperaturen zwischen 20—90° ausführten. Die Ergebnisse dieser Bestst. sind in zahlreichen Tabellen u. Kurven niedergelegt. Danach besteht eine Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. der Ester und dem Rotationsvermögen ihrer wss. Lsg. Die Temperaturen, bei denen diese Lsgg. inaktiv wurden, steigen mit dem Mol.-Gew. des Esters an, während der absol. Wert des Drehungsvermögens mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Aus allen Verss. kann man schließen, daß das Rotationsvermögen der Monoalkylaspartate in wss. Lsg. direkt proportional ihrem Mol.-Gew. und der Konzentration dieser Lsgg. ist. Vff. gehen sodann auf die verschiedenen Theorien ein, die aufgestellt worden sind, um die Veränderung des Drehungsvermögens optisch-aktiver Körper mit der Temperatur zu erklären, und kommen zum Schluß, daß die allmähliche elektrolytische Dissoziation der Ester in ihren wss. Lsgg. infolge der Wärme, durch die eine immer größere Menge freier Anionen mit einer der undissoziierten Verb. entgegengesetzten optischen Aktivität entsteht, nicht nur die Inaktivität der Lsg., sondern auch die beobachtete Veränderung der Richtung bedingt. Vff. haben noch weiter die Na-Salze der vorher beschriebenen Alkylaspartate untersucht, um den Wechsel ihrer optischen Aktivität mit der Temperatur zu ermitteln. Die Salze wurden direkt aus den betreffenden Estern in wss. Lsg. mittels der berechneten Menge neutralen Na_2CO_3 hergestellt und waren sämtlich nach dem Krystallisieren im Vakuum farblos, bis auf das etwas gelbgefärbte Na-Salz des Monoallylaspartats. Aus den ebenfalls graphisch und tabellarisch zusammengestellten Resultaten ergibt sich, daß das Drehungsvermögen der Na-Salze stets, wie ja auch nach der aufgestellten Theorie bei ihrer größeren Dissoziation zu erwarten war, unter identischen Temperaturbedingungen einen relativ niedrigeren Wert zeigten als die entsprechenden Ester. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 738—81. 16/2. 1907. [23/6. 1906.) ROTH-Cöthen.

Emil Fischer u. **Arnold Schulze**, *Synthese von Polypeptide. XVI. Derivate des d-Alanins.* (XV. Abhandl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2893; C. **1906**. I. 1397.) Die Vff. stellten künstliches Glycyl-d-alanin her und aus diesem das Anhydrid; letzteres erwies sich als identisch mit einem natürlichen, aus der Seide dargestellten Prod. (vgl. E. FISCHER, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 752; C. **1906**. I. 1003). Das weiter dargestellte α-Brompropionyl-d-alanin verhält sich nach dem Drehungsvermögen wie ein Gemenge aus gleichen Teilen von d- u. l-Brompropionyl-d-alanin, es verändert seine Eigenschaften beim Umkrystallisieren aus W. nicht u. dürfte also unter den Isomeren, in welchen nur die eine Hälfte des Moleküls sterische Antipoden sind, zu derjenigen Kategorie gehören, welche Verbb. nach festen, äquimolekularen Verhältnissen erzeugen. Einen sicheren Beweis dafür konnten die Vff. noch nicht erbringen; sie bezeichnen die Verb. aber schon als d,l-α-Brompropionyl-d-alanin unter dem Vorbehalt, daß die Homogenität noch nicht bewiesen ist. — In einer Fußnote diskutiert E. FISCHER die Frage, welche Ausdehnung der LADENBURGschen *partiellen Racemie* gegeben werden könne; unter diesen Begriff könnte auch das von PASTEUR entdeckte Doppelsalz von saurem d-weinsauren u. l-äpfelsauren Ammonium fallen, da die beiden Säuren in bezug auf die eine Hälfte des Moleküls sterische Antipoden sind. Da l-Weinsäure u. l-Äpfelsäure kein derartiges Doppelsalz bilden, ist zu vermuten, daß im ersten Fall der sterische Gegensatz die Vereinigung der NH_4-Salze bewirkt. — Lägen hier aber nur Mischkrystalle vor, so könnte man dieser Zwischengruppe zwischen wahren halbracemischen Verbb. nach

äquimolekularen Verhältnissen u. bloß mechanischen Gemischen sterischer Halbantipoden den Ausdruck *partielle Pseudoracemie* zugrunde legen.

Experimenteller Teil. *Chloracetyl-d-alanin*, $C_5H_8O_3NCl$. Aus d-Alanin, gelöst in 1 Mol. $^1/_1$-n. NaOH, beim Schütteln mit 1,2 Mol. Chloracetylchlorid und $^1/_1$-n. NaOH unter Kühlung. Ziemlich schwere Nadeln (aus 12 Tln. h. Essigester); eisblumenähnliche Gebilde meist von kleinen Blättchen (aus W.), rhombenähnliche Platten (aus Aceton oder Essigester); F. 93,5—94,5° (korr.), ll. in W., A. und h. Aceton, fast unl. in Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —45° (±0,2°). — *Glycyl-d-alanin*, $C_5H_{10}O_3N_2$ = $NH_2CH_2CO\cdot NHCH(CH_3)\cdot CO_2H$. Aus 5 g Chloracetyl-d-alanin mit 25 ccm wss. NH_3 von 25°/₀ bei 3-tägigem Stehen. Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder dünne Platten (aus W. + A.), bräunt sich gegen 218° (korr.), F. 233° unter Zers.; sll. in W., fast unl. in den gebräuchlichen indifferenten organ. Lösungsmitteln; reagiert auf blauen Lackmus schwach sauer; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —50° (±0,2°). Gibt mit CuO mkr. hellblaue, kurze Prismen mit zugespitzten Enden. Die optische Verfolgung der Hydrolyse zeigt, daß sie nach 7-stdg. Erhitzen beendet ist; sie erfolgt also etwas rascher als diejenige des d-Alanyl-d-alanins. — *Glycyl-d-alaninäthylester*, HCl-Salz; feine Nädelchen (aus h. A.) — *Glycyl-d-alaninanhydrid*, $C_5H_8O_2N_2$. Aus salzsaurem Glycyl-d-alaninäthylester, gel. in A., u. bei 0° gesättigtem, alkoh. NH_3; aus Chloracetyl-d-alaninäthylester und alkoh. NH_3. Mkr., kugel- oder sternförmig verwachsene Nadeln (aus ca. 4 Tln. h. W.), färbt sich gegen 240° (korr.) dunkel, F. bis 247° unter Dunkelfärbung und teilweiser Sublimation; sll. in h. A., swl. in Ä. und PAe., hat schwach bitteren Nachgeschmack; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —5,2° (±0,3°). — *Chloracetyl-d-alaninäthylester*. Aus d-Alaninäthylester in Ä. und Chloracetylchlorid in Ä. unter Kühlung. Feine, farblose Nadeln (aus w. PAe.), F. 41—42° (korr.), dem Racemkörper sehr ähnlich.

d-α-Brompropionyl-d-alanin, $C_6H_{10}O_3NBr$. Aus d-Brompropionylchlorid, d-Alanin und NaOH. Oktaederähnliche Krystalle (aus W. oder A.), F: 175° (korr.) unter Gasentw. u. Bräunung; ll. in Methylalkohol, schwerer l. in A. u. Essigester, noch schwerer in W., wl. in Ä., Bzl. u. Chlf., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —16,5° (±0,4°); $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = +0,6° (±0,2°). — *d,l-α-Brompropionyl-d-alanin*, $C_6H_{10}O_3NBr$. Aus 5 g d-Alanin in 57 ccm $^1/_1$-n. NaOH u. 24 g (2 Mol.) α-Brompropionylbromid und 180 ccm $^1/_1$-n. NaOH unter Kühlung; beim Umkrystallisieren eines Gemisches von gleichen Teilen d- und l-Brompropionyl-d-alanin. Rhombische oder monokline, zweiachsige (v. Wolff) Krystalle von tetragonalem Habitus (aus W. oder A.), sintert gegen 170° (korr.), F. 173—174° unter Zers., ll. in Methylalkohol, schwerer l. in A. und Essigester, swl. in k. W. und Ä., fast unl. in PAe., zersetzt sich bei längerem Kochen der wss. Lsg. unter Abspaltung von HBr; $[\alpha]_D^{18}$ in Methylalkohol = —26,4° (±0,2°), —25,7°, —25,0°, —24,6°; $[\alpha]_D^{22}$ in W. = —42,4° (±0,4°). Gibt mit NH_3 d-Alanyl-d-alanin und wahrscheinlich l-Alanyl-d-alanin; diese Methode der *Darstellung von d-Alanyl-d-alanin* ist der früher beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 465; C. **1906**. I. 1000) vorzuziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 943—54. 9/3. [25/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

A. Windaus, *Einwirkung von Zinkhydroxydammoniak auf einige Zuckerarten.* Im Anschluß an die Verss. von Windaus u. Knoop (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1166; C. **1905**. I. 1142) über die Umwandlung des Traubenzuckers in Methylimidazol hat Vf. nunmehr das *Verhalten anderer Kohlehydrate* gegen das gleiche Reagens geprüft. Bei allen diesen Verss. wurde das aus 1 Teil krystallisierten $ZnSO_4$ gewonnene $Zn(OH)_2$ mit 2 Teilen 25°/₀ig. wss. NH_3 und 1 Teil Zucker in einer geschlossenen Flasche längere Zeit im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen und der Nd. dann, wie früher angegeben, weiter verarbeitet. — *d-Glucose*, *d-Mannose*, *d-Fructose*, *d-Sorbose*, *l-Arabinose* und *l-Xylose* verhielten sich hierbei im wesent-

lichen gleich; die Lsgg. färbten sich gelb, später dunkel und begannen, nach 3 bis 5 Tagen ein gelbes Pulver auszuscheiden, dessen Menge sich nach 6 Monaten bei Anwendung von 100 g Hexose auf 26 g vermehrt hatte, während die Pentosen in der gleichen Zeit nur 21 g Nd. lieferten. Aus allen diesen Prodd. ließ sich *α-Methylimidazol* isolieren. — Aus 100 g *Maltose* wurden dagegen nach 18 Monaten nur 7,9 g Nd. erhalten, und auch die Ausbeute an α-Methylimidazol blieb wesentlich hinter der bei der Glucose erzielten zurück. — Beim *Milchzucker* war das Ergebnis noch weit ungünstiger: die Menge der Base sank auf etwa $^1/_6$ derjenigen aus Maltose und $^1/_{80}$ derjenigen aus Glucose. — Lsgg. von *Rohrzucker* u. *Raffinose* färbten sich mit $Zn(OH)_2 + NH_3$ zwar ebenfalls langsam gelb, lieferten aber selbst nach 2 Jahren keinen Nd.; Di- u. Trisaccharide sind demnach nur schwer, Zucker ohne freie Carbonylgruppe überhaupt nicht in Methylimidazol überführbar. — Aus 150 g *Rhamnose* wurden innerhalb von 6 Monaten 49 g eines gelben Nd. erhalten, der nicht einheitlich war und nach dem S. 100 beschriebenen Verf. 12,8 g *α-Methyl-* u. 2,9 g *μ,α-Dimethylimidazol* ergab. — Unter den Zersetzungsprodd. der Methylpentose muß also, außer *Methylglyoxal* und *Formaldehyd*, auch *Acetaldehyd* vorhanden sein. — Aus der *d-Galaktose* hatte sich nach 4 Tagen ein *komplexes Zn-Salz* der Zus. $C_6H_{12}O_6N, C_6H_{10}O_6N_2, 4H_2O, Zn(OH)_2$ als Krystallbrei ausgeschieden; durch Aufnehmen in wenig Ammoniak und Zufügen von A. wurden Nadeln erhalten, die bei 70° sinterten und bei etwa 77° unter Zers. schm.; beim Übergießen mit W. bildete sich Zinkhydroxyd, während die wss. Lsg. NH_3 enthielt, Fehlingsche Fl. stark reduzierte, beim Kochen mit HNO_3 Schleimsäure lieferte und mit Phenylhydrazin Galaktosazon ergab. — Auch die *Galaktosimine* von Lobry de Bruyn und Van Leent (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 140) geben mit $Zn(OH)_2$ in Ammoniak wl. komplexe Zinkverbb., aus welchen man durch 2-stdg. Erwärmen mit 10%ig. Ammoniak im Rohr auf 100° α-Methylimidazol gewinnt. — Aus dem *Inosit* war dagegen, wie zu erwarten, kein Imidazol zu erhalten, doch entstand auch hier ein wl., in Nadeln krystallisierendes *Zn-Salz*, das beim Kochen mit W. in Inosit, NH_3 und $Zn(OH)_2$ zerfiel und wahrscheinlich die Zus. $C_{12}H_{27}O_{12}N_3Zn_4$ hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 799—802. 9/3. [21/2.] Freiburg i. B. Medizin. Abt. d. Univ.-Lab.) Stelzner.

E. Berl u. **Watson Smith jun.**, *Zur Kenntnis der Celluloseester.* Die Arbeit erstreckt sich auf gemischte Acetonitrate und Formylcellulosen. Die Unters. der ersteren bestätigte die Resultate von Ost (Z. f. angew. Ch. **19**. 993; C. **1906**. II. 672), wonach die Essigsäure wie die HNO_3 im Maximum nur Tri-, bezw. Dodekasubstitutionsprodd. der Cellulose liefert. — Zur Darst. der *Acetylnitrocellulosen* tränkt man 6 g einer Nitrocellulose (12,9% N) mit Eg. und übergießt mit 100 ccm Acetanhydrid, das unter diesen Bedingungen nur als inertes Lösungsmittel wirkt. Das Reaktionsprod. ist weiß, zerreiblich, l. in Aceton, und Chlf. Setzt man zur gelatinösen Lsg. etwas konz. H_2SO_4, so erfolgt unter durch Kühlung zu mäßigender heftiger Rk. teilweiser Ersatz der HNO_3-Reste durch Acetyl. Beim Eingießen in W. entsteht ein weißer, flockiger u., falls die Temperatur nicht zu hoch gestiegen ist, leicht filtrier- u. auswaschbarer Nd. von variablem Verhältnis der gebundenen Essigsäure u. HNO_3; weiß, krümlich, riecht nach längerem Aufbewahren schwach

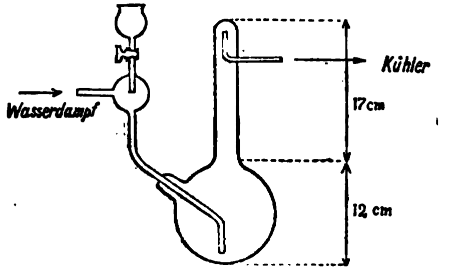


Fig. 37.

nach Essigsäure; ll. in Essigester und Aceton, weniger in Chlf. und A.-Ä. Die Lsgg. in Chlf. und Aceton trocknen pulverig ein, während die Essigesterlsg. zähe und durchsichtige Films gibt. — Zur Analyse zers. man die Lsg. in konz. H_2SO_4 der im Vakuum über P_2O_5 bei 40° getrockneten Prodd. einerseits im Nitrometer und bestimmt andererseits durch Wasserdampfdest. mittels des Destillationskolbens (Fig. 37) HNO_3 und Essigsäure gemeinsam durch Auffangen in 5-n. NaOH. — Versucht man durch Kochen der Eg.-Acetanhydridlsg. oder Zusatz von mehr H_2SO_4 zu reinen Acetylcellulosen zu kommen, so resultieren N-freie, aber schon stark abgebaute Produkte.

Analoge Formylverbb. konnten nicht erhalten werden. Nitrocellulose (12,96% N) bleibt beim Stehen mit Ameisensäure und etwas konz. H_2SO_4 unverändert. Dagegen entsteht eine allerdings stark abgebaute *Formylcellulose* beim Stehen von 6,5 g *Hydrocellulose* mit 100 g Ameisensäure und 5 ccm konz. H_2SO_4; weißes Pulver, unl. in Aceton, Chlf., Ä.-A., teilweise l. in Pyridin; gibt nach dem Verseifen mit NaOH einen starken Silberspiegel. Die Analyse erfolgt durch Verseifung mit H_3PO_4 und Best. des mit konz. H_2SO_4 entwickelten CO. — Ein analoges Prod. entsteht durch Einw. des gemischten Ameisen-Essigsäureanhydrids auf Hydrocellulose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 903—8. 9/3. [20/2.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) Bloch.

N. Stepanow, *Über die Löslichkeit der Nitrocellulose.* Unterss. über den Einfluß von Variationen des Verhältnisses bei Lösungsmittelgemischen, des Molekulargewichtes zugesetzter Alkohole, verschiedener träger Lösungsmittel (Bzl., Toluol, Pyridin, Phenol, Chlf. etc.), sowie der Temperatur etc. auf die Löslichkeit in Ä.-A. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 43—46. 1/2. Ref. Goebel.) Bloch.

Augustus Edward Dixon u. John Hawthorne, *Die Einwirkung von Säurechloriden auf Thioharnstoffe.* Es ist früher gezeigt worden, daß Chlorkohlensäurealkyl- und -arylester sich mit Thioharnstoff verbinden unter B. der Chlorhydrate basischer Verbb. oder *Pseudothioharnstoffe* von der Formel $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2R$. Es hat sich nun erwiesen, daß Claus' Verb. aus Thioharnstoff und Acetylchlorid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 42) ähnlich konstituiert ist. Acetylchlorid u. Benzoylchlorid liefern demnach mit Thioharnstoff die Chlorhydrate der *Verbb.* $NH_2 \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ und $NH_2 \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. Behandelt man das Chlorhydrat mit W. oder mit einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. Natriumäthylat oder mit überschüssigem Calciumcarbonat, so wird Thioharnstoff regeneriert. Wenn man dagegen das Chlorhydrat schm., so verliert es nur HCl, indem die Acylgruppe zum Stickstoff wandert unter B. von *Acetyl-*, bezw. *Benzoylthioharnstoff*. Die Chlorhydrate liefern wl. Pikrate.

In ähnlicher Weise vereinigen sich Acetylchlorid u. Benzoylchlorid mit arylmonosubstituierten Thioharnstoffen. Die Prodd. werden von W. schnell dissoziiert; nichtsdestoweniger gelingt es, die zugehörigen Pikrate zu erhalten. Behandelt man die Chlorhydrate in alkoh. Lsg. mit überschüssigem Calciumcarbonat oder mit 1 Mol. Natriumäthylat, so wird HCl abgespalten, aber (obwohl Geruch nach Thioessigsäure auftritt), n i c h t unter B. der entsprechenden ψ-Base, z. B. $ArNH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, sondern das Acylradikal wandert zu dem Stickstoffatom, das die Arylgruppe trägt, und es entstehen die isomeren *a,a-disubstituierten Thiocarbamide*, z. B. $C_6H_5(Ac)N \cdot CS \cdot NH_2$. Unter der Einw. von Hitze oder von verd. Alkali oder event. schon durch Umkrystallisation lagert sich letztere Verb. unter weiterer Wanderung der Acylgruppe wiederum um unter B. *a,b-disubstituierter Thiocarbamide.* Beim Schmelzen verliert die vorher erwähnte additive Verb. HCl und liefert direkt die a,b-disubstituierten Thiocarbamide $AcNH \cdot CS \cdot NHAr$. Acetylchlorid und Benzoyl-

chlorid vereinigen sich auch mit aryldisubstituierten Thiocarbamiden, doch sind die hierbei entstehenden Verbb. noch nicht genauer untersucht.

Disubstituierte Carbaminchloride vereinigen sich mit Thioharnstoff unter B. der Chlorhydrate basischer Verbb. von der Formel $XYN\cdot CO\cdot S\cdot C(NH)\cdot NH_2$, die wl. Nitrate und Pikrate liefern. Alkali zers. die Chlorhydrate, ohne die zugehörigen Basen in Freiheit zu setzen, indem die Gruppe $XYN\cdot CO\cdot$ leicht in sekundäres Amin und CO_2 zerfällt. Erwärmt man Chlorkohlensäurebenzylester mit Thioharnstoff oder Phenylthioharnstoff, so entweicht CO_2, und es entsteht eine Verb. vom Typus $NH_2\cdot C(NH)S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, in der die Benzylgruppe an Schwefel gebunden ist. Aliphatische Chlorkohlensäureester verhalten sich ähnlich. Thioharnstoffe, welche ein ausgesprochen saures Radikal enthalten, scheinen sich nicht mit organischen Säurechloriden verbinden zu können, doch verdrängt die organische Gruppe eines solchen Chlorids zuweilen ein Radikal, das stärker elektronegativ ist, als sie selbst.

Verb. $C_3H_7ON_2ClS$ = $NH_2\cdot C(NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$, HCl (CLAUS, l. c.) entsteht am besten durch Versetzen einer warmen, fast gesättigten Lsg. von Thioharnstoff in Aceton mit überschüssigem Acetylchlorid in Aceton. Kleine Platten, F. 109° unter Zers., ll. in W., zwl. in A. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Nd., der mit NH_3 sofort schwarz wird, und bildet beim Erwärmen mit alkal. Bleilsg. einen Spiegel. Die wss. Lsg. liefert beim Eindampfen Thioharnstoff. — Pikrat, $C_9H_9O_8N_5S$. Gelbe Nadeln, F. 120°. Erhitzt man die Verb. $C_3H_7ON_2ClS$ 20 Minuten, so entsteht daraus *Acetylthioharnstoff* vom F. 166°. — *Verb.* $C_9H_{11}ON_2ClS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C(NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$, HCl (*Acetyl-ψ-v-phenylthioharnstoffchlorhydrat*, vgl. J. Chem. Soc. London 67. 564). Durch Zusatz von überschüssigem Acetylchlorid zu einer w. Lsg. von Phenylthioharnstoff in Aceton. Weiße Prismen, F. 94° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Zerfällt mit W. unter Rückbildung von Phenylthioharnstoff. — Pikrat, $C_{15}H_{13}O_8N_5S$. Citronengelbe Nadeln, wl. in k. W., F. 187—188°. Erhitzt man das Chlorhydrat wenig über den F., oder erwärmt man es mit Alkali, so liefert es *a,b-Acetylphenylthioharnstoff* vom F. 170—171°, erwärmt man es mit absol. A. und Natriumäthylat oder Calciumcarbonat, so liefert es *a,a-Acetylphenylthioharnstoff*, $C_9H_{10}ON_2S$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. Prismen aus verd. A., F. 139° unter Zers. — *Verb.* $C_{10}H_{13}ON_2S, HCl$. Aus o-Tolylthioharnstoff u. Acetylchlorid in k. Aceton. Weißer, krystallinischer Nd., F. 96° unter Zers., ll. in W. unter B. von o-Tolylthioharnstoff. Liefert beim Erhitzen auf den F. *a,b-Acetyl-o-tolylthioharnstoff*, Prismen aus A., F. 182—183°, mit absol. A. u. Natriumäthylat *a,a-Acetyl-o-tolylthioharnstoff*, $C_9H_{10}ON_2S$, Prismen vom F. 139,5°. — *Verb.* $C_{10}H_{12}ON_2S, HCl$. Durch Verreiben von feingepulvertem p-Tolylthioharnstoff mit Acetylchlorid. F. 102—103° unter Zers. — *Verb.* $C_{15}H_{15}ON_2ClS$. Aus Diphenylthioharnstoff in Bzl. beim Mischen mit Acetylchlorid. Weißes, krystallinisches Pulver. Zers. sich bei ca. 106°, unl. in W. Raucht an feuchter Luft. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ON_2ClS$. Aus Di-o-tolylthioharnstoff und Acetylchlorid beim Mischen, F. 135—136° unter Zers.

Verb. $C_8H_8ON_2S, HCl$. Aus Thioharnstoff u. Benzoylchlorid in Bzl. Weißes Pulver, F. ca. 116°. Liefert mit absol. A. und Calciumcarbonat Thioharnstoff zurück, beim Erhitzen für sich Benzoylthioharnstoff (F. 169—170°). — *Verbindung* $C_{15}H_{14}ON_2S, HCl$. Aus Benzoylchlorid und p-Tolylthioharnstoff. Weißes Pulver, F. 137—138° unter Zers. Liefert mit absol. A. und Calciumcarbonat *a,b-Benzoyl-p-tolylthioharnstoff*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7$. Nadeln, F. 158—159°. — *Verb.* $C_{20}H_{17}ON_2ClS$. Aus Benzoylchlorid und Thiocarbanilid in Bzl. Hellgelbes, unbeständiges Pulver. Zers. sich bei 108—109°.

Verb. $C_{14}H_{14}ON_3ClS$ = $NH_2\cdot C(NH)\cdot S\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$, HCl. Aus molekularen Mengen Thioharnstoff und Diphenylcarbaminchlorid beim Erhitzen. Läßt sich unverändert aus W. umkrystallisieren. Prismen, F. 182—183° unter Zers. Zerfällt mit Alkali unter B. von Diphenylamin. Mit HNO_3 liefert das Chlorhydrat ein wl.

Nitrat, $C_{14}H_{13}ON_{3}S, HNO_{3}$. Schiefe Prismen aus W., F. 176—177°. Liefert beim Erwärmen mit Alkali ebenfalls Diphenylamin u. infolgedessen beim darauffolgenden Ansäuern mit H_2SO_4 eine indigoblaue Färbung. — Pikrat. Kleine, gelbe Nadeln. — *Verb.* $C_9H_{12}ON_3ClS$. Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Phenylmethylcarbaminchlorid. Weißes Pulver, F. 175° unter Zers. — Nitrat, $C_9H_{11}ON_3S, HNO_3$. Nadeln aus W., F. 162° unter Zers. — Pikrat. Kleine gelbe Nadeln aus W., F. 174—175° unter Zers. — *Verbindung* $C_{10}H_{14}ON_3ClS$. Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Phenyläthylcarbaminchlorid. Fast weißes Pulver, F. 160° unter Zers. — Nitrat, $C_{10}H_{13}ON_3S, HNO_3$. Prismen aus W., F. 154° unter Zers. — Pikrat. Krystallinisch. — *Verb.* $C_{15}H_{15}ON_3S, HNO_3$. Das aus Thioharnstoff und Phenylbenzylcarbaminchlorid entstehende Chlorhydrat war unrein u. wurde daher in das genannte Nitrat übergeführt. Nadeln aus W. Zers. sich bei 154°. — Pikrat, $C_{21}H_{18}O_8N_6S$, F. 161°, krystallinisch. — Phenylthioharnstoff liefert mit Chlorkohlensäurebenzylester unter CO_2-Entw. eine Verb. $C_6H_5NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CH_2C_6H_5, HCl$, aus der mit Alkali die schon von WERNER (J. Chem. Soc. London 57. 295) aus Phenylthioharnstoff u. Benzylchlorid dargestellte ψ-Base erhalten wurde. Analog reagiert Thioharnstoff mit Chlorkohlensäurebenzylester. (Proceedings Chem. Soc. 22. 322 bis 323. 4/1.; J. Chem. Soc. London 91. 122—46. Februar. Cork. Queen's College. Chem. Department.) POSNER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Vereinigung von Kohlenstoff mit elementarem Stickstoff.* Vf. weist darauf hin, daß er schon in seinen „Vorlesungen über allgemeine Methoden der Synthese" 1864 angegeben habe, daß *Stickstoff* sich mit vollkommen reinem *Kohlenstoff* bei keiner zugänglichen Temperatur (auch nicht im Lichtbogen) direkt zu *Cyan* vereinige. Daß trotzdem im Lichtbogen zwischen Kohleelektroden in einer N-Atmosphäre spurenweise B. von *Cyanverbb.* eintritt (Cyangeruch), ist nach der Ansicht des Vf. den Verunreinigungen der Kohleelektroden zuzuschreiben. Alkali- oder Erdalkalimetalle in der Kohle liefern Cyanide; H-Verbb. oder W.-Dampf in der Kohle liefern *Acetylen*, das sich „unter dem Einfluß der Elektrizität" mit N zu HCN vereinigt. Eine vollständige Reinigung der Kohle aber ist sehr schwierig.

Zur Stütze dieser Anschauungen untersuchte Vf., ob *Cyan* bei hohen Temperaturen neben C u. N beständig sei, indem er von reinem Cyangas ausgeht. Das aus *Quecksilbercyanid* dargestellte und sorgfältig von Feuchtigkeit freigehaltene Gas wird mehrere Stunden lang gefunkt. Das Volumen des Gases sinkt von 77 auf 55 ccm; der schließlich verbleibende Gasrest ist reiner Stickstoff, in welchem sich Cyan weder durch Rkk., noch durch seinen charakteristischen Geruch nachweisen läßt. An den Wandungen des Gefäßes setzt sich freier Kohlenstoff, gemischt mit Paracyan und anderen N-C-Verbb. ab. Wird dieses Gemenge in der Kälte mit verd. Alkali behandelt, so entwickelt sich NH_3, und es verbleibt eine braune Fl., frei von Cyaniden.

Aus diesen Verss. glaubt Vf. schließen zu können, daß sich absolut kein stabiles Gleichgewicht zwischen N und C herstellt, und daß man die thermodynamischen Gleichungen auf diesen Fall nicht anwenden darf, weil sich N und C überhaupt nicht direkt vereinigen.

Schließlich rekapituliert Vf. seine Ansichten über *chemische Gleichgewichte.* Er verlangt, daß bei Unters. von Gasgleichgewichten das ganze System auf einer gleichmäßigen Temperatur erhalten werden muß, und nur konstante Endzustände untersucht werden dürfen. Er verwirft die Anwendung der Formeln der chemischen Statik und Dynamik auf die Prodd. von momentanen Vorgängen (wie Explosionen oder elektrischen Funken) oder auf Fälle, wo die Temperatur nicht im ganzen Gasraum völlig gleichmäßig ist. Er wiederholt auch nochmals seine Meinung, daß diese

Formeln sich nur auf Änderungen durch bloße Wärmeenergie beziehen, aber nicht angewandt werden könnten, wo elektrische Energien, die nach völlig anderen Gesetzen wirken, zugegen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 354—57. 18/2.*)

BRILL.

A. Werner, *Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure.* Vf. hat mit BRÄUNLICH gezeigt, daß zwei isomere Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltisalzen, $[(NSC)_2Co\,en_2]X$, bestehen, die sich durch die verschiedenen Bindungsweise des der an Co geketteten CNS-Gruppe unterscheiden $[(SCN\cdot)_2Co\,en_2]X$ und $[(NCS\cdot)_2Co\,en_2]X$ (Z. f. anorg. Ch. **22**. 123; C. **99**. II. 986). Der Konstitutionsbeweis gelang früher durch Oxydation mit Cl_2 u. neuerdings durch Einw. von konz. HNO_3. Diese als „Salzisomerie" bezeichnete Isomerieerscheinung hat Vf. neuerdings bei Rhodanatonitrotetramminsalzen feststellen können. Mit KLIEN wurde die Reihe mit normaler Rhodangruppe $\left[{NCS \atop O_2N}Co(NH_3)_4\right]SCN$ beschrieben (Z. f. anorg. Ch. **22**. 111; C. **99**. II. 986). Aus Diaquotetramminkobaltisulfat u. Rhodanammonium kam Vf. zum Isorhodanatoaquotetramminkobaltirhodanid $\left[{SCN \atop H_2O}:Co(NH_3)_4\right](SCN)_2$. Nebenbei entsteht Diisorhodanatotetramminkobaltirhodanid. Bei der Oxydation geben die Salze dieser Reihen Hexamminkobaltsalze. Das Nitrit der Isorhodanatoaquotetramminkobaltreihe gibt beim Erwärmen im Trockenschrank Isorhodanatonitrotetramminkobaltnitrit, $\left[{SCN \atop O_2N}Co(NH_3)_4\right]NO_2$, aus dem sich andere Salze durch doppelten Umsatz darstellen lassen: Durch Oxydation der Reihe mit Cl_2 entstehen Nitropentamminsalze.

Die *Isorhodanatopentamminsalze* können durch Schmelzen von CoO mit NH_4SCN in solcher Ausbeute erhalten werden, daß das Verf. als Darstellungsmethode dienen kann (vgl. SAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1662; C. **1903**. I. 1306).

Wie die Rhodanwasserstoffsäure ist auch die salpetrige S. durch ihren tautomeren Charakter ausgezeichnet. Daß anorganische Salpetrigsäurederivate in isomeren Zuständen auftreten können, hat S. M. JÖRGENSEN bei der Darst. von Nitropentamminkobaltisalzen zuerst beobachtet (Z. f. anorg. Ch. **19**. 149; C. **99**. I. 472). Vf. konnte die Existenz zweier isomerer Reihen von Dinitritodiäthylendiamminkobaltisalzen und einer Reihe von Dinitritodipyridindiamminkobaltisalzen nachweisen, die lebhaft an JÖRGENSENs Isoxanthochlorid erinnern, u. welche die von ihm erwogene Erklärung der Strukturverschiedenheit bestätigen. Versetzt man konz. wss. Lsgg. von Diaquosalzen (trans) oder stark konz. essigsaure Lsgg. der cis-Verbb. mit KNO_2, so erhält man durch Metallsalze aus den braunen bis orangeroten Lsgg. siegel- bis braunrote Salze der Formel $[Co(NO_2)_2en_2]X$ (en = Äthylendiamin). Die NO_2-Gruppen sind nicht ionisierbar, durch Mineralsäuren werden die Diaquodiäthylendiaminverbb. zurückgebildet. Die cis-Verbb. sind leichter l. als die trans-Verbb., die Dinitrosalze sind sehr labil, besonders schnell durch Licht und Wärme werden die Salze der trans-Reihe hellgelb, die der cis-Reihe gelbbraun, jene geben mit HCl rote Lsgg. (Rk. auf 1,6-Dinitrodiäthylendiaminsalze), diese grünes 1,2-Dichlorodiäthylendiaminsalz.

Größere Beständigkeit als die Dinitritodiäthylendiaminsalze zeigen Salze der ebenfalls vom Vf. gewonnenen Dinitritodipyridindiamminkobaltireihe $[(ON\cdot O)_2\cdot Co(NH_3)_2Py_2]X$ (Py = Pyridin), welche durch Einw. von HNO_2 auf trans-Diaquodipyridindiamminkobaltisalze entstehen, kupferfarbig und wochenlang haltbar sind. Durch Mineralsäuren entwickeln sie salpetrige S. und bilden die Ausgangsprodd. zurück. Durch Erhitzen auf 60—70° liefern sie die isomeren, gelbfarbigen Dinitroverbb. Verreibt man sie mit konz. HCl, so entsteht das Chlorid der Chloronitroreihe, (1)·(6) in roter Farbe. Die Salzisomerie ist bis jetzt an folgenden Reihen

nachgewiesen: Nitritopentamminkobaltisalze, Nitropentamminkobaltisalze, cis-Dinitritodiäthylendiamminkobaltisalze, cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze, trans-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze, trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze, trans-Dinitritodipyridindiamminkobaltisalze, trans-Dinitrodipyridindiamminkobaltisalze.

Experimenteller Teil. I. Neue Darst. für Isorhodanatopentamminkobaltisalze. Versuche von E. **Zinggeler**. In 200 g geschmolzenes NH_4SCN werden 30—40 g CoO eingetragen, der abgekühlten Schmelze wird NH_3 hinzugesetzt, die rote M. in W. von 60° gel., filtriert mit HCl versetzt. Die rote Verb. ist *Isorhodanatopentaminchlorid*, läßt sich schlecht reinigen. — *Isorhodanatopentamminkobaltisulfat*, $[Co(NCS)(NH_3)_5]SO_4 + 2H_2O$. Aus dem Chlorid in essigsaurem W. und verd. H_2SO_4. Gelbrote, verwitternde Blättchen. — Lsg. des Sulfats liefert mit HNO_3 swl. *Nitrat*.

II. Isorhodanato-aquo-tetramminkobaltsalze nach Verss. von **Zinggeler** Darst. aus Diaquotetramminkobaltsulfat und NH_4SCN in Eg.-haltigem W. durch Erhitzen. Aus der Lsg. erhält man durch KBr kein reines Prod. — *Isorhodanatoaquotetramminkobaltchlorid*, $[H_2O\cdot SCN\cdot Co(NH_3)_4]Cl_2$. B. aus dem Bromid u. konz. HCl, mikrokrystallines, hellrotes Salz. — *Nitrat*, $[H_2O\cdot SCN\cdot Co(NH_3)_4](NO_3)_2$. B. aus dem Chlorid u. verd. HNO_3 dunkelrote Krystalle. — *Nitrit*, $[H_2O\cdot SCN\cdot Co(NH_3)_4]\cdot(NO_2)_2$. B. aus dem Bromid und $NaNO_2$ dunkelbraunrotes Krystallpulver.

III. Isorhodanatonitrotetramminkobaltisalze. Das Nitrit der vorigen Reihe wird durch Erhitzen auf 70—80° in Isorhodanatonitrotetramminnitrit umgewandelt. Aus der beim Umkrystallisieren bleibenden Mutterlauge erhält man durch KBr das *Nitroisorhodanatotetramminkobaltbromid*, $[SCN\cdot O_2N\cdot Co(NH_3)_4]Br + 1H_2O$, in fleischfarbigen Nädelchen. — *Nitrat*, $[SCN\cdot O_2N\cdot Co(NH_3)_4]\cdot NO_3\cdot 1H_2O$, fleischfarbiger Nd. — *Jodid*, $[SCN\cdot O_2N\cdot Co(NH_3)_4]J$, dunkelfleischfarbener Nd.

IV. *Chlororhodanatodiäthylendiamminkobaltsalze* nach Verss. von **Zinggeler**. Vgl. die oben angezogene Arbeit des Vfs. mit Bräunlich. *Rhodanat*, $[Cl\cdot NCS\cdot Co\,en_2]SCN$. Darst. aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und KSCN in W. durch Erhitzen, swl. rotvioletter Krystallbrei. — *Jodid*, $[Cl\cdot NCS\cdot Co\,en_2]J$, rotviolette Blättchen. — *Bichromat*, $[Cl\cdot NCS\cdot Co\,en_2]Cr_2O_7$, schokoladenbraune Blättchen.

V. 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze. Darst. am besten aus 1,2-Diaquodiäthylendiaminkobaltsalzen in W., Eg. und $NaNO_2$ braunrote, in W. wl. Krystalle. Die wss. Lsg. gibt mit $(NH_4)_2SO_4$ keinen Nd. — *Nitrat*, $[1,2(ON\cdot O)_2\cdot Co\,en_2]NO_3$, rotbraunes Krystallpulver. — *Jodid*, $[1,2(ON\cdot O)_2Co\,en_2]J$, mkr., schokoladebrauner, in k. W. wl. Nd. — *Dithionat*, $[(ON\cdot O)_2Co\,en_2]_2S_2O_6$, seideglänzende, braune, swl. Nädelchen.

VI. 1,6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze. Darst. aus 1,6-Diaquosalzen. *Chlorid*, $[1,6(ON\cdot O)_2Co\,en_2]Cl$, orangerote Krystalle. — *Bromid*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot Co\,en_2]Br + H_2O$, gelbrote Nadeln. — *Jodid*, $[1,6(ON\cdot O)_2Co\,en_2]J$, schwachbräunlichrote Krystallnadeln. — *Nitrat*, $[1,6(ON\cdot O)_2Co\,en_2]NO_3$, dunkelbraunrote, mkr. Kryställchen. — *Dithionat*, $[1,6(ON\cdot O)_2Co\,en_2]_2S_2O_6$, siegelrote Krystalle. — *Rhodanat*, $[1,6(ON\cdot O)_2Co\,en_2]_2SCN$, gelblichblaßrote Krystalle.

VII. 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobaltisalze. *Bromid*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]Br + H_2O$. Glänzende, kupferfarbige Blättchen. — *Jodid*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]J + H_2O$, wl. kupferfarbige Krystallblättchen. — *Nitrat*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]NO_3 + H_2O$, bronzefarbige Krystallblättchen. — *Dithionat*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]_2S_2O_6 + 4H_2O$, nadelige, gelbrote Krystalle. — *Rhodanat*, $[1,6(ON\cdot O)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]SCN$, amarantrote, silberglänzende, sehr beständige Krystalle.

VIII. 1,6-Dinitrodipyridindiamminkobaltisalze. *Bromid*, $[1,6(O_2N)_2\cdot CoPy_2(NH_3)_2]Br$, flache, hellgelbe Krystalle. — *Nitrat*, $[1,6(O_2N)_2CoPy_2(NH_3)_2]NO_3$, bräunlichgelbe, prismatische Krystalle. — *Dithionat*, $[1,6(O_2N)_2CoPy_2(NH_3)_2]_2S_2O_6 + 2H_2O$, wl. gelbes Pulver.

IX. Chloronitrodipyridindiamminkobaltnitrat, $[Cl(O_2N)_2Co(Py_2)(NH_3)_2]\cdot NO_3$, blaurotes, in W. mit roter Farbe l. krystallines Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 765—88. 9/3. [13/2.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner u. K. Dawe, *Über Diisorhodanatodipropylendiamin- u. Dipropylendiamindiamminkobaltisalze.* Bei der Rk. $[Cl_2\cdot Co\cdot pn_2]Cl + 3KSCN = [(SCN)_2Co\cdot pn_2]SCN + 3KCl$ wird ein einheitliches Prod. erhalten, das aus Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltirhodanid besteht (pn = Propylendiamin). Derartige Salze stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen mit den Salzen der Äthylendiaminreihe (vgl. vorstehendes Ref.) überein, bilden rubinrote, glänzende Krystalle und durch Cl_2 Dipropylendiamindiamminkobaltisalze, $[(H_3N)_2Co\,pn_2]X_3$, ein Beweis, daß das Rhodan durch N an Co gebunden ist. Isomerie ist zufolge des asymmetrischen C im Propylendiamin zu erwarten, aber bei den zu beschreibenden Salzen nur in einem Falle beobachtet worden.

Experimenteller Teil. I. Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltisalze. *Rhodanid,* $[(SCN)_2Co\,pn_2]SCN$. Darst. aus h. Lsg. von KSCN u. Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorid in der Wärme. Vierkantige, langgestreckte Prismen. — *Chlorid,* $[(SCN)_2Co\,pn_2]Cl + H_2O$, hexagonale, rubinrote, in k. W. wl. Prismen. — *Bromid,* $[(SCN)_2Co\,pn_2]Br + 1^1/_2H_2O$, dunkelgranatrote, an der Luft verwitternde Prismen. — *Jodid,* $[(SCN)_2Co\,pn_2]J + 1H_2O$, kleine, braunrote Kryställchen. — *Tetrachlorostibiat,* $[(SCN)_2Co\,pn_2]SbCl_4$, irisierende, rotglänzende Nädelchen oder bis 1 cm lange Spieße.

II. Dipropylendiamindiamminkobaltisalze. *Chlorid,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Cl_3 + H_2O$. B. durch Einleiten von Cl_2 in die wss. Lsg. eines Diisorhodanatosalzes. Goldgelbe, hexagonale Prismen. — *Bromid,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Br_3 + H_2O$, 5—6 mm lange, goldgelbe Nadeln. — *Jodid,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]J_3 + H_2O$, 1. kompakte, dunkelorangerote Krystalle, 2. gelbere, 3—5 mm lange Nadeln. — *Nitrat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2](NO_3)_3$, strohgelbe Blättchen. — *Bichromat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$, rötlichgelbe Nädelchen. — *Dithionat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]_2(S_2O_6)_3$, in W. wl. orange Fragmente. — *Chlorokobaltoat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Cl_3\cdot CoCl_2 + 2H_2O$, hellgrüne Blättchen oder Schuppen, bisweilen sechsstrahlige Sternchen, manchmal prismatische Nadeln, zerfällt durch W. in seine Komponenten. — *Chlorostannoat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Cl_3\cdot 2SnCl_2$, gelbrote Krystalle, die bei 110° blattgrün werden. — *Chloromercuroat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Cl_3\cdot 2HgCl_2$, hellgelbe, irisierende Nadeln oder Prismen. — *Chloroauriat,* $[(H_3N)_2Co\,pn_2]Cl_3\cdot AuCl$, hellgoldgelbe Nädelchen. — *Chloroplateat,* feine, hellgelbe, in W. fast unl. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 789—99. 9/3. [13/2.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, F. Bräunlich, E. Rogowina und Chr. Kreutzer, *Über raumisomere Hexamminsalze.* Es werden komplexe Salze beschrieben, die geometrisch isomer sind, unabhängig davon, daß im komplexen Radikal direkt an das Zentralatom gebundene Säurereste vorhanden sind. Die neuen Verbindungsreihen entsprechen der Formel $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$ und sind wl. cis-, ll. trans-Verbb. Salze der braungelben cis-Reihe sind bereits von WERNER und BRÄUNLICH früher beschrieben worden (Z. f. anorg. Ch. 22. 123; C. 99. II. 986). Die der trans-Reihe entstehen aus 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalzen (vgl. obiges Ref. von WERNER). Durch Eindampfen mit HNO_3 erhält man ein saures Nitrat des Dinitratodiäthylendiaminkobaltisalzes, das die HNO_3 an der Luft verliert und durch überschüssiges konz., wss. oder fl. NH_3 in Diäthylendiamminkobaltinitrat übergeht. Aus dessen wss. Lsg. erhält man durch KJ das umkrystallisierbare neue Jodid neben dem alten. Die neuen Salze sind leichter l. als die isomeren. Das Chlorkobaltoat der cis-Reihe ist

wasserhaltig u. braun, das der trans-Reihe II., wasserfrei u. intensiv grün. Ersteres wird beim Entwässern ebenfalls grün.

Experimenteller Teil. 1. Diäthylendiamin-cis-diamminkobaltisalze (zum Teil mit Bräunlich und Rogowina). Über die Darst. vgl. d. o. a. O. *Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid*, vgl. auch das Original. — *Diäthylendiamindiamminchlorokobaltoat*, $[Co(NH_3)_2en_2]Cl_3 + CoCl_2 + 2H_2O$. Bis 1 cm lange, vierseitige, dünne Blättchen mit starkem Dichroismus, rötlich oder braunrot im durchfallenden, dunkelgrün im auffallenden Licht. Aus konz. Lsgg. scheiden sich silberglänzende, graugrüne oder rötlichgraue Blättchen (Schuppen) ab. — *Bromid*, $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$. Bis $^1/_2$ cm lange, braungelbe, prismatische Krystalle. — *Jodid*, $[Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$, lange, prismatische Krystalle. — *Nitrat*, $[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$, dicke, flächenreiche, in W. leichter als das Jodid l. Krystalle. — *Rhodanid*, $[Co\,en_2(NH_3)_2](SCN)_3$, orangefarbene Krystalle. — *Bichromat*, $[CoC_4H_{22}N_6]Cr_2O_4$, flache, blaßgelbe Kryställchen, die am Licht dunkelbraun werden. — *Chloromercurat*, $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 5HgCl_2$, wl., goldglänzende Nädelchen.

2. Diäthylendiamin-trans-diamminkobaltisalze (zum Teil mit Chr. Kreutzer). Zur Darst. des *Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrats* vgl. oben. Wl. hellgelbe u. dunkelrotgelbe Krystalle. — *Diäthylendiamin-trans-diamminkobaltijodid*, $[Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$, kleine, hellgelbe Krystalle, durch Umkrystallisieren aus W. granatrote, rhombische Tafeln mit starkem Lichtbrechungsvermögen nach dem Pinakoid. — *Bromid*, $[Co(NH_3)_2en_2]Br_3$, orangefarbene Aggregate von kleinen Kryställchen. — *Chlorokobaltoat*, $[Co(NH_3)_2en_2]Cl_3 + CoCl_2$, seideglänzende, grüne Blättchen. — *Chloroplateat*, $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2[PtCl_6]_3 + 12H_2O$. Bis zu 1 cm lange, gelbrote Nadeln. — *Chloroauriat*, wahrscheinlich ein Gemisch aus $[Co\,en_2(NH_3)_2](AuCl_4)_2Cl$ und $[Co\,en_2(NH_3)_2]AuCl_4\cdot Cl_2$. Durchsichtige, honiggelbe Blätter aus dem Jodid durch $AgNO_3$, in der filtrierten Lsg. durch Goldchlorid nach dem Verdunsten über H_2SO_4. (Liebigs Ann. 351. 65—86. 22/2. [17/5.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ. [Aus der Liebenfestschrift].) Meusser.

Hugo Kauffmann, *Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. — Die Sulfogruppe als Fluorogen.* Es soll gezeigt werden, daß die Beziehungen zwischen Luminescenzvermögen und chemischer Konstitution einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbest. eröffnen. Übergießt man eine Messerspitze voll Hydrochinon mit etwas konz. H_2SO_4, erhitzt einen Augenblick über freier Flamme ziemlich stark, aber ohne daß Zers. eintritt, und gießt man die Reaktionsmasse in verd. Sodalsg., so färbt sich die Fl. gelb und wird sehr stark violett fluorescierend, bei Zusatz von NaOH aber äußerst intensiv blau fluorescierend. An den ebenso mit Brenzcatechin und Resorcin gewonnenen Lösungen ist von Fluorescenz nichts zu bemerken. Diese bevorzugte Stellung des Hydrochinons wird unter Berücksichtigung des Verteilungssatzes der Auxochrome verständlich, wonach eine größere, gegenseitige Unterstützung zweier Auxochrome nur dann möglich ist, wenn sie in p-Stellung zueinander stehen. Der Benzolring des Hydrochinons ist in bedeutend höherem Maße ein Luminophor, als der seiner Isomeren und die Luminescenz des Hydrochinons wird von den sog. Fluorogenen leicht in Fluorescenz verwandelt. Ein Fluorogen ist die Carboxylgruppe, aber auch, wie Vf. nachweist, die Sulfogruppe.

Auf die fluorogene Natur der Sulfogruppe läßt die von Wilsing beobachtete Tatsache schließen, daß p-Aminophenoldisulfosäure in alkal. Lsg. blau fluoresciert, ferner die bläuliche Fluorescenz des sauren p-phenylendiaminsulfosauren Na und die vom Vf. selbst beobachtete violette Fluorescenz der Salze einer durch Einw. von rauchender H_2SO_4 auf *Dimethyl-p-phenylendiamin* bei 170—180° entstandenen S. Der Ring dieses Diamins ist ein ausgezeichneter Luminophor, was mit seiner

leichten Oxydation zu einem p-Chinoid und seiner ganz enormen magnetooptischen Anomalie in voller Übereinstimmung steht.

Zur Darst. der *Disulfosäure aus Hydrochinon* erhitzt man Hydrochinon mit 3 bis 4 Teilen rauchender H_2SO_4 (D. 1,895) 2 Stunden auf 115°, rührt nach dem Erkalten den erstarrten Kuchen mit 7—8 Teilen Eg. an und läßt nach Zusatz einer gleichen Menge Ä. mehrere Stunden zur Krystallisation stehen. Das *K-Salz*, $C_6H_4S_2O_8K_2 = C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$, gewinnt man leicht durch Zusatz von KCl zu der erkalteten Reaktionsmasse oben. In W. löst es sich mit mäßig starker violetter Fluorescenz, in Soda und ähnlich in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe u. einer mit steigender Konzentration des Salzes von blau bis grün gehenden äußerst kräftigen Fluorescenz. Die Lsg. in NaOH oder KOH ist schwach gelb, fast farblos, leuchtet aber mit einer „herrlichen himmelblauen Fluorescenz" hell auf. In Lsgg. von Na-Phosphat oder Borax ist je nach Konzentration u. Temperatur die Farbe mehr oder weniger gelb, und die Fluorescenz entsprechend blau bis violett, in Ammoniumcarbonat ist die Substanz farblos mit violetter Fluorescenz. Aus diesem Verhalten des K-Salzes in Lsg. ergibt sich, daß die Gruppe SO_3K ein Fluorogen von sehr großer Wirksamkeit ist. Wenn demgegenüber die freie S. nur schwach fluoresciert, so erklärt sich das mit der Störung des Fluorescenzvermögens der Sulfogruppe durch die gleichzeitig vorhandenen H-Ionen, wie sich das vor allem bei Verss. mit Derivaten des Hydrochinondimethyläthers ergab. Gegen die Ansicht von HANTZSCH über das Oxydationsprod. aus Succinylobernsteinsäureester sich wendend, kommt Vf. zu der Schlußfolgerung, daß sämtliche farblose und farbige Verseifungsprodd. und Salze aus dem Dioxyterephthalsäureester, falls sie fluorescieren, sicher Derivate des Hydrochinons sind. Keinesfalls sind sie chinoid, denn chinoide Substanzen besitzen sehr geringes oder gar kein Lumineseenzvermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 838—43. 9/3. [16/2.].) LEIMBACH.

Hugo Kauffmann, *Über Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern.* HANTZSCH hat zum Beweis der allgemeinen Gültigkeit des Satzes, daß jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der B. von Salzen mit farblosen Metallatomen auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen ist, fast nur Beispiele angeführt, denen keine Beweiskraft gegen die Auxochromtheorie zukommt, weil auch nach dieser Theorie Substanzen mit dem schwach chromophoren Carbonyl sich nicht durch Farbe auszeichnen dürfen. Wenn aber HANTZSCH erklärt, daß unter den Salzen des Salicylaldehyds die farblosen die Salze des wahren Salicylaldehyds und die gelben die Salze des Salicylaldehydchinoids sind, so will Vf. zeigen, daß, 1. auch ein konstitutiv unveränderlicher, echter, aromatischer Aldehyd im Besitze von Farbe sein kann, und 2., daß die gelben Salze des Salicylaldehyds den wahren Benzolring enthalten, also nicht chinoid sind.

Den *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* stellte Vf. mit etwa 40% Ausbeute durch Einw. von $AlCl_3$ und HCl auf Blausäure und Hydrochinondimethyläther in Benzollsg. dar. Der Aldehyd krystallisiert in Nadeln, die einzeln weiß sind, dichter angehäuft aber deutlich gefärbt erscheinen. Lsgg. des Aldehyds in assoziierenden Mitteln sind farblos, in dissoziierenden zumeist ziemlich kräftig gefärbt. In W. ist er wl., die Lsgg. in A. u. Eg. sind kräftig gelb. Da sich Benzaldehyd ohne jede Spur von Färbung löst, so hält Vf. den Beweis für erbracht, daß durch den Eintritt der beiden zueinander p-ständigen Methoxyle der Benzaldehyd Farbe gewinnt, mit anderen Worten, daß diese Methoxyle als Auxochrome tätig sind. Die Fluorescenz des Aldehyds in Lsgg. in W., A., Eg., i-Butylalkohol, Benzoesäureester und Chlf. beweise, daß die Aldehydgruppe ein Fluorogen ist.

Daß der Salicylaldehyd ein wahres Benzolderivat ist, ergibt sich aus der

Fluorescens der Lsgg. seines K-Salzes, in W. grün, in A. blaugrün, in Aceton grünblau, ganz bestimmt aber aus der sehr intensiven Fluorescenz des festen Salzes mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 843—46. 9/3. [14/2.] Stuttgart. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chemie.) LEIMBACH.

Eug. Grandmougin, *Nachtrag zur Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze.* (Vgl. S. 880.) Die bei der Einw. von Hydrosulfit auf Diazoniumsalze in saurer Lsg. auftretende Rotfärbung ist wahrscheinlich auf die B. einer Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure zurückzuführen. (Vgl. TRÖGER, S. 803). Mit alkalischer Hydrosulfitlsg. geben Phenyldiazoniumsalze unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff *Benzol* in geringer Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 858 bis 859. 9/3. [18/2.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Samuel Smiles u. **Thomas Percy Hilditch**, *Aromatische Selenoniumbasen.* Wenn man Anisol oder Phenetol auf dem Wasserbad mit Selendioxyd und Aluminiumchlorid erhitzt, so entstehen die Chloride der entsprechenden Selenoniumbasen. *Trianisyl-* und *Triphenetylselenoniumchlorid* sind dickfl. Öle, deren wss. Lsgg. mit Silberoxyd stark basische Hydroxyde liefern. Die Jodide sind wl. Öle, die Chloroplatinate braune Ndd., die unl. in W. aber all. in Aceton sind. Die Dichromate der Basen sind unl. in W. und bilden unbeständige, gelbbraune Flocken. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 12. 30/1. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Alex. Naumann, Wilh. Müller und **Ed. Lantelme**, *Hydrolyse von Natriumphenolat.* Vff. teilen die Ergebnisse von Verss. mit, die das kürzlich besprochene Destillationsverf. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 218; C. **1906**. II. 1634) bei der Ermittlung des Hydrolysationsgrades des Na-Phenolats geliefert hat. Einerseits wurden aus verschieden konz. Lsgg. von Na-Phenolat bei konstantem Volumen von 500 ccm je 100 ccm abdestilliert, die Phenolgehalte der aufeinander folgenden Destillate bestimmt u. mit den Destillationsergebnissen für Phenollsgg. unter sonst gleichen Bedingungen verglichen, andererseits wurden 1000 ccm Destillationsflüssigkeit und je 25 ccm Destillat gewählt. Die Versuchszahlen sind in ausführlichen Tabellen zusammengestellt und müssen im Original nachgelesen werden. Die jeweils aus dem ersten Destillat berechnete Hydrolyse erreichte die im folgenden angegebenen Werte, wobei die Zahlen der ersten Reihe die Konzentration in Molen auf 1000 ccm darstellen, die der zweiten Reihe die Hydrolyse in Prozenten bei 500 ccm, die der dritten Reihe bei 1000 ccm Destillationsflüssigkeit:

1,0	4,39	—	0,097 24	—	11,13	0,01	29,28	30,14
0,5	5,83	—	0,05	16,52	15,35	0,009 243	—	31,17
0,4	6,19	—	0,048 103	—	15,83	0,008	31,66	—
0,2	8,61	8,86	0,025	22,50	—	0,005	—	40,04
0,1956	—	8,90	0,02	—	23,97	0,004	43,08	—
0,1	12,24	11,02	0,018 82	—	23,26	0,002	56,45	—

Der Ionisationsgrad des W. berechnet sich hiernach zu $4,4 \cdot 10^{-7}$.

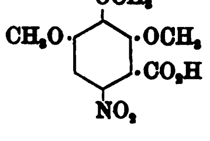
Schon durch äquimolekulare Mengen NaOH wird die Hydrolyse des Na-Phenolats bedeutend zurückgedrängt, die in die ersten 100 ccm Destillat übergehende Menge Phenol um $^1/_{12}$. Es ist das eine Folge der starken Abnahme des Ionisationsgrades des W. Weitere NaOH-Mengen wirken aber nur noch ganz schwach ein. Ein geringer Überschuß NaOH wirkt recht bedeutend in konz. Lsgg., sein Einfluß nimmt aber mit der Verdünnung stark ab. Es erklärt sich das durch den mit der Verdünnung zunehmenden Grad der Hydrolyse. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 65—87. Febr. Gießen. Chem. Univ.-Lab. des Prof. NAUMANN.) LEIMBACH.

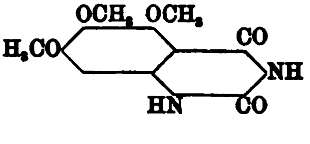
Hans Meyer, *Darstellung von Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan.* Vf. behält sich die weitere Unters. der Einw. von Diazomethan auf Aldehydsäuren u. Aldehyde (Monatshefte f. Chemie **26**. 1295; C. **1906**. I. 555) gegenüber SCHLOTTERBECK (S. 796) vor. Er hat jetzt, nachdem die reinen *Nitroacetophenone* als geruchlos, mit Laugen, besonders alkoholischen, rotgelbe Färbung gebend u. auch in alkal. Lsgg. von geeigneter Konzentration in der Hitze löslich konstatiert sind, die Identität der *Einwirkungsprodd. von Diazomethan* auf *Nitrobenzaldehyde* mit Nitroacetophenonen festgestellt. Die Rk. verläuft bei Nitrobenzaldehyden weit energischer als bei Benzaldehyd selbst. Vf. studiert namentlich auch die Überführbarkeit des „wahren" *Phthalaldehydsäureesters* (Kp. 268°) in Acetophenoncarbonsäureester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 847—48. 9/3. [16/2].) BLOCH.

Hooper Albert Dickinson Jowett u. Frank Lee Pyman, *Einige Derivate der Salicylsäure.* Im Laufe der Darst. einiger Salicylsäurederivate, welche möglicherweise in der Medizin Anwendung finden sollen, wurden folgende Verbb. erhalten: *Cinnamoylsalicylsäure*, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. 10 g Salicylsäure und 12 g Cinnamoylchlorid werden im Wasserbad $3^1/_2$ Stdn. erhitzt. Nadeln aus Bzl., F. 155°, sll. in A. und Ä., wl. in Chlf. und Bzl., swl. in W. — Chininsalz, $C_{16}H_{12}O_4, C_{20}H_{24}O_2N_2$. Nadeln aus A., F. 169°, swl. in W. und k. A. *Methylester*, $C_{17}H_{14}O_4$. Durch Kondensation molekularer Mengen Cinnamoylchlorid und Salicylsäuremethylester bei Ggw. von wasserfreier Pottasche. Tafeln aus A., F. 71°. *Äthylester*, $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht analog, Nadeln aus A., F. 66—67°. — *3,5-Dichloracetylsalicylsäure*, $C_9H_6O_4Cl_2$. Durch Acetylierung von 3,5-Dichlorsalicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln aus Bzl., F. 159°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 317—18. 4/1.) POSNER.

J. Pollak u. J. Goldstein, *Über einen neuen Fall von Alkylwanderung.* Um in dem durch Nitrierung des Trimethylpyrogallocarbonsäuremethylester erhaltenen Prod. die Stellung der NO_2-Gruppe zu bestimmen, versuchten Vff., die freie Säure durch CO_2-Abspaltung in den entsprechenden Nitrotrimethylpyrogallolätber überzuführen. Diese Verb. entsteht jedoch beim Erhitzen der Säure nur in sehr geringer Ausbeute; außerdem bildet sich unter Wanderung der CH_3-Gruppe der Methylester der Säure neben entmethylierten Zersetzungsprodd. Ob die Beweglichkeit des Methyls durch die negative Nitrogruppe oder durch die Anhäufung der Methoxyle verursacht ist, soll durch weitere Verss. entschieden werden.

Experimenteller Teil. *Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäuremethylester*, $C_6H \cdot (NO_2)(OCH_3)_3(CO_2CH_3)$, entsteht aus Trimethylpyrogallocarbonsäuremethylester und HNO_3 (D. 1,4) in Eg.; farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 74°. — Mit verd. alkoh. KOH entsteht *Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_3(CO_2H)$ = I.; farblose, krystallinische Masse (aus Ä. oder verd. A.), F. 154—155°. Durch

I. 

II. 

Erhitzen auf 170—190° bis zum Aufhören der CO_2-Entw. und Dest. erhält man bei 218—228° und 20 mm ein hellbraunes Öl, aus dem mit Ä. der Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäuremethylester (s. o.) isolierbar ist. Nebenbei entsteht etwas *Nitropyrogalloltrimethyläther*, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3$; hellgelbe Krystalle (aus verd. A.), F. 112 bis 114°; ll. in KOH mit Orangefarbe.

Der Nitroester gibt in CH_3OH mit Sn und konz. HCl *Aminotrimethylpyrogallocarbonsäuremethylester*, $C_6H(NH_2)(OCH_3)_3(CO_2CH_3)$; F. 93—98° (aus verd. A.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—180° entsteht daraus *Trimethoxybenzoylenharnstoff*, $C_6H_2O_2N_2(OCH_3)_3$ = II., woraus die o-Stellung der NO_2-Gruppe zum Carboxyl in der Säure I. folgt; fast farblose Kryställchen (aus A.), F. 261—264° unter Zers.; ll. in KOH. Durch Entmethylierung mit sd., rauchender HJ erhält man wahrscheinlich *Trioxybenzoylenharnstoff*, weiße Nädelchen, F. nicht unter 300°. (LIEBIGs Ann. 351. 161—71. 22/2. 1907. [22/5. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) BLOCH.

E. C. Severin, *Dibromierte Phthalsäure. Kondensationsprodukte.* Die von den möglichen 4 *Dibromphthalsäuren* bis jetzt allein dargestellte p-bromierte S. vom F. 135° ließ sich mit 30%, statt wie bisher mit 8% Ausbeute gewinnen, wenn man 100 g Dibromnaphthalin, F. 82°, zwei Stunden lang mit 2 l HNO_3, D. 1,4, stark erhitzte, falls sich nicht alles löste mehr HNO_3 zusetzte und erkalten ließ. Es scheiden sich zuerst die Nitrierungsprodd. ab, nach dem Eindampfen der Mutterlsg. auf $^1/_3$ ihres Volumens aber die weißen Krystalle der Dibromphthalsäure. — *Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure*, $C_{16}H_{13}O_3Br_2N = C_6H_2Br_2(COOH) \cdot COC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. nach den Angaben von FRIEDEL und CRAFTS aus Bromphthalsäureanhydrid u. Dimethylanilin in CS_2, bei Ggw. von $AlCl_3$. Ausbeute 70%. Citronengelbe Blättchen. F. 249°; unl. in k., wl. in w. W., zl. in A. und Ä., weniger l. in CH_3OH. — *Acetylaminobenzoyldibrombenzoesäureanhydrid*, $C_6H_2Br_2(CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3) \cdot COC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. bei zweistündigem Erhitzen der eben dargestellten Säure mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Weiße Blättchen, F. 195°. *Methyläther der Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure*, $C_{18}H_{15}O_4Br_2N = C_6H_2Br_2 \cdot (COOCH_3)COC_6H_4N(CH_3)_2$. B. aus dem gemischten Anhydrid oben mit Na-Methylat. Weiße, stark lichtbrechende Krystalle, F. 180°. — *Äthyläther*, $C_6H_2Br_2(COOC_2H_5) \cdot COC_6H_4N(CH_3)_2$. B. analog wie beim Methyläther. Weiße Nädelchen, F. 173°. — *Nitrosoderivat*, $C_6H_2Br_2(COOH) \cdot COC_6H_3(NO) \cdot N(CH_3)_2$. B. bei der Einw. von $NaNO_2$ auf eine essigsaure Lsg. der Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure. Zur Abscheidung der Nitrosoverb. führt man sie nach Entfernung der überschüssigen Essigsäure durch Dest. im Vakuum in ihr Na-Salz über u. behandelt dieses mit 20%ig. H_2SO_4. Gelbe Nädelchen, F. 165°. — *Dimethylaminobenzyldibrombenzoesäure*, $C_{16}H_{15}O_2Br_2N = C_6H_2Br_2(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. aus der Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure mit Zn u. HCl. Ausbeute 30%. Krystalle, F. 253°. — *Dibromdimethylaminoanthrachinon*, $C_6H_2Br_2{=}(CO)_2{=}C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. B. bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g des vorigen Reduktionsprod. mit 240 g 66-grädiger H_2SO_4 auf 92° nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_2Br_2{<}{\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\\ COOH\end{smallmatrix}} = H_2O + C_6H_2Br_2{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\\ CO\end{smallmatrix}}{>}C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2;$$

$$C_6H_2Br_2{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\\ CO\end{smallmatrix}}{>}C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 + 2H_2SO_4 =$$

$$3H_2O + 2SO_2 + C_6H_2Br_2{<}{\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}}{>}C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2.$$

Bronzerote Nädelchen, F. 218°, unl. in A. und Ä., l. in Essigsäure, Toluol und Bzl.

Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäure, $C_6H_2Br_2(COOH)COC_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. analog wie bei der entsprechenden Dimethylverb. Gelbe Täfelchen, F. 221°. — *Gemischtes Anhydrid*, $C_6H_2Br_2(CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)COC_6H_4N(C_2H_5)_2$. Weiße Blättchen, F. 159°. — *Methyläther*, $C_6H_2Br_2(COOCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$. Krystalle, F. 186°. — *Äthyläther*, $C_6H_2Br_2(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. Krystalle mit Krystallisationsalkohol, F. 145°. — *Nitrosoderivat*, $C_6H_2Br_2(COOH)CO \cdot C_6H_3(NO) \cdot N(C_2H_5)_2$. Gelbe

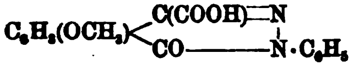
Nädelchen, F. 155°. — *Diäthylaminobenzyldibrombenzoesäure*, $C_6H_2Br_2(COOH)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. analog wie bei der entsprechenden Dimethylverb. aber in Eg.-Lsg. Weiße Nädelchen, F. 247°. — *Dibromdiäthylaminoanthrachinon*, $C_{18}H_{15}O_2Br_2N = C_6H_2Br_2{=}(CO)_2{=}C_6H_3N(C_2H_5)_2$. Rote Nädelchen, F. 198°. (Ann. scient. Univ. Jassy 4. 141—50. Jan. Jassy. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

William Henry Bentley u. Charles Weizmann, *4-Hydroxyphthalsäure und 4-Methoxyphthalsäure.* Erhitzt man *Phthalsäureanhydrid* (300 g) unter Druck mit rauchender H_2SO_4 (500 g mit 75% SO_3) auf 200°, so wird es fast quantitativ sulfuriert. Schmilzt man das Natriumsalz der entstehenden Sulfosäure mit NaOH (1200 g) bei 175—180° 3 Stdn. lang, so erhält man neben etwas m-Oxybenzoesäure *4-Hydroxyphthalsäure*, $C_8H_6O_5$. Krystalle aus W., F. 204—205° unter Anhydridbildung, wl. in k. W., ll. in A. und Ä., swl. in Bzl. und PAe. — *4-Hydroxyphthalsäureanhydrid*, $C_8H_{14}O_4$. Undeutliche Nadeln aus Eg., F. 171—173°, swl. in k. W., l. in h. W. unter B. der freien S., ll. in A. — *4-Hydroxyphthalimid*, $C_8H_5O_3N$. Beim Erhitzen des Anhydrids in einem Strom von trockenem NH_3. Prismatische Nadeln aus A., F. 290°. — *4-Hydroxyphthalanilsäure*, $CO_2H \cdot C_6H_3(OH) \cdot CONC_6H_5$. Aus dem Anhydrid in Aceton beim Erhitzen mit Anilin. Hellgelbe Blätter aus A., F. ca. 260° unter Übergang in das Anil. — *4-Hydroxyphthalanil*, $C_6H_3(OH)(CO)_2:NC_6H_5$. Aus der Anilsäure durch Erhitzen bis zum F. Gelbe Blätter aus A., F. 263—264°, l. in k. Natronlauge oder sd. Sodalsg. unter B. der Anilsäure. — *Methylester der 4-Hydroxyphthalsäure*, $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)_2$. Aus der S. mit Methylalkohol und H_2SO_4. Platten aus Toluol, F. 107—108°, ll. in A. und Ä., wl. in k. W., l. in Sodalsg. — *Methylester der 4-Methoxyphthalsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2CH_3)_2$. Aus 4-Hydroxyphthalsäure (50 g) in Sodalsg. mit Dimethylsulfat (200 g) beim Schütteln und schließlichen Erwärmen. Das Prod. wird dann mit Methylalkohol (250 ccm) und konz. H_2SO_4 (160 ccm) erhitzt. Öl. Kp_{30}. 195—197°. Erstarrt nicht bei —10°. Verseift man diesen Ester mit alkoh. KOH, so erhält man *4-Methoxyphthalsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)_2$. Nadeln aus W., F. bei schnellem Erhitzen 178°, bei langsamem Erhitzen 170°, ll. in A. u. Ä. — *4-Methoxyphthalsäureanhydrid*, $C_6H_3(OCH_3)(CO)_2O$. Durch Erhitzen der S. bis zum F. Blätter aus Eg., F. 98—99°, ll. in A. und h. Bzl., swl. in k. W. — *4-Methoxyphthalimid*, $C_6H_3(OCH_3)(CO)_2NH$. Durch Erhitzen des Anhydrids in einem Strom von trockenem NH_3. Prismatische Platten aus A., F. 224—225°. — *4-Methoxyphthalanilsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)CONHC_6H_5$. Aus 10 g Anhydrid in w. Bzl. mit 4,7 g Anilin. Amorphes Pulver, F. 148—149°, ll. in A., Blättchen aus A. — *4-Methoxyphthalanil*, $C_6H_3(OCH_3)(CO)_2:NC_6H_5$. Aus der Phthalanilsäure durch Erhitzen bis zum F. Farblose Nadeln aus A., F. 179°. Löst sich in h. Natronlauge unter Rückbildung der Phthalanilsäure. (Proceedings Chem. Soc. 22. 323. 4/1.; J. Chem. Soc. London 91. 98—104. Jan. Manchester. Univ.) POSNER.

William Henry Bentley, Rona Robinson u. Charles Weizmann, *3-Hydroxyphthalsäure und 3-Methoxyphthalsäure und deren Derivate.* Schmilzt man das Natriumsalz der *Naphthalin-1,5-disulfosäure* (aus Naphthalin mit kalter, rauchender H_2SO_4) mit der $2^1/_2$-fachen Menge NaOH bei 300° so erhält man *1,5-Dihydroxynaphthalin.* Krystalle aus A., F. 265°. Methyliert man 160 g Dihydroxynaphtalin in Natronlauge mit Dimethylsulfat (250 g), so erhält man *1,5-Dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 183—184°, ll. in h. A. und Eg. Als Nebenprod. bei der Methylierung entsteht *1,5-Methoxynaphthol*, $C_{11}H_{10}O_2$. Blättchen aus Eg., F. 140°. — *Mononitro-1,5-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{11}O_4N$. Durch Lösen von 32 g Dimethoxynaphthalin in Eg. und Versetzen mit einem Gemisch von 18,2 g HNO_3 (D. 1,42) und Eg. unter Kühlung und schließlicher Erwärmung. Gelbe, rhombische Platten aus Eg., F. 165—166°, wl. in k. Eg. — *Dinitro-1,5-dimethoxy-*

naphthalin, $C_{12}H_{10}O_6N_2$. Entsteht analog unter Verwendung der doppelten Menge HNO_3. Hellorangefarbige Prismen aus Aceton, F. 275°, swl. in den meisten kalten Lösungsmitteln. 1,5-Dimethoxynaphthalin wird von siedender Permanganatlösung nur schwierig unter Bildung von *3-Methoxyphthalsäure* oxydiert. Zur Darstellung dieser Säure geht man besser vom Monomethyläther aus. Oxydiert man 1,5-Methoxynaphthol (32 g) in sehr verdünnter Natronlauge (7,5 g NaOH) mit Kaliumpermanganat, so entsteht eine *Säure* $C_{11}H_8O_4$. Hellbraunes Pulver, F. über 200°. Dieselbe scheint ein Lacton zu sein und bildet Salze, welche einer Säure $C_{11}H_{10}O_6$ entsprechen. $C_{22}H_{16}O_{10}Ba$. Braune Platten. $C_{11}H_8O_5Ag$. Brauner, flockiger Nd. Aus der Mutterlauge der vorstehenden S. erhält man durch Ausäthern ein Öl das allmählich *3-Methoxyphthalonsäure*, $C_{10}H_8O_6$, abscheidet. Platten aus W., F. 190 bis 191°, ll. in A., Ä. und W. — *Anhydrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (I.). Durch Kochen der Methoxyphthalonsäure in wss. Lsg. mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Gelbe Nadeln aus A. + Äther, F. 186—188°. Destilliert man die ölige Mutterlauge der Methoxyphthalonsäure im Vakuum, so erhält man *3-Methoxyphthalsäureanhydrid*, $C_9H_6O_4$. Prismen aus Toluol, F. 160—161°, swl. in k. W., l. in h. W. unter B. von *3-Methoxyphthalsäure*, $C_9H_8O_5$. Kleine Prismen aus W., F. 173—174° unter Anhydridbildung, ll. in W., A. und Ä. Entsteht auch aus der Methoxyphthalonsäure durch weitere Oxydation mit $KMnO_4$. — *3-Methoxyphthalimid*, $C_9H_7O_3N$. Aus dem Anhydrid durch Erhitzen im trockenen NH_3-Strom. Fast farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 221—222°. Sublimiert. — *3-Methoxyphthalanilsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)CO \cdot NHC_6H_5$. Aus 1 g Methoxyphthalsäureanhydrid in h. Toluol mit 0,52 g Anilin. Farblose Platten aus verd. A., F. 164° unter B. von *3-Methoxyphthalanil*, $C_6H_3(OCH_3)(CO)_2NC_6H_5$. Farblose Platten aus A., F. 188,5 bis 190°. — *3-Hydroxyphthalsäure* entsteht, wenn man die Methoxysäure mit 10 Tln. KOH bei 120° schm. Prismen aus W., F. ca. 150°. — *3-Hydroxyphthalsäureanhydrid*, $C_8H_4O_4$. Durch Erhitzen der S. auf den F. Kleine Nadeln aus Toluol. F. zwischen 150 und 190°. — *3-Hydroxyphthalanilsäure* entsteht analog der Methoxyphthalanilsäure. Nadeln aus verd. A., F. 145° unter Zers. — *3-Hydroxyphthalanil*, $C_{14}H_9O_3N$. Aus der Hydroxyphthalanilsäure bei 150°. Prismen aus verd. A., F. 174—175°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 323. 4/1.; J. Chem. Soc. London **91**. 104 bis 112. Januar. Manchester. Univ. Chem. Lab.) Posner.

I.

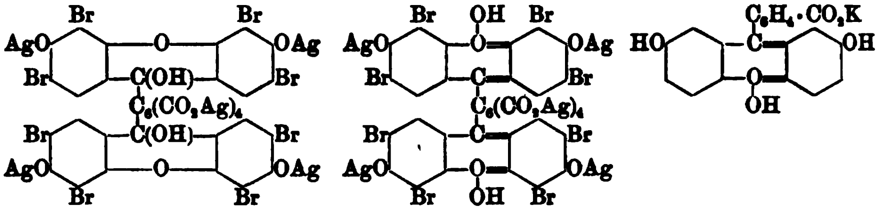


Arthur George Green, *Die Beziehung von Farbe und Fluorescenz zur Konstitution.* Silberrad hat kürzlich (S. 549) eine Anzahl von komplexen *Phthaleinen* beschrieben, die durch Kondensation von Mellitsäure und Pyromellitsäure mit Resorcin entstehen. Aus der Tatsache, daß die Silbersalze dieser Phthaleine der Substitution von Wasserstoff durch Silber nicht nur in allen Carboxylgruppen des Mellitrestes, sondern auch in den beiden phenolischen Hydroxylgruppen jedes Xanthenringes entspricht, wird geschlossen, daß „weder die Farbe, noch die Fluorescenz dieser Verbb. von der Ggw. von Chinonbindungen abhängen, da in manchen Fällen eine chinoide Struktur unmöglich ist". Silberrad ist geneigt, diesen Schluß auf die Phthaleine im allgemeinen zu übertragen.

Das Studium der Phthaleine des Phenols und Hydrochinons hat den Vf. zu einem entgegengesetzten Schluß geführt u. bestätigt die Ansicht, daß die gefärbten Salze dieser Phthaleine eine chinoide Struktur besitzen. Vf. hält die Schlußfolgerungen Silberrads absolut nicht für notwendig, sondern ist der Ansicht, daß auch dessen Verbb. wahrscheinlich chinoide Konstitution besitzen. An Stelle der Carbinolformel (I.) für das Silbersalz der *Octobromhexahydroxy-p-dixanthylbenzoltetracarbonsäure* kann die Orthochinonformel (II.) gesetzt werden. Letztere ist

analog der vom Vf. für der Kaliumsalz des Hydrochinonphthaleins vorgeschlagenen

I. II. III.



Formel III. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 12—13. 30/1.) POSNER.

A. Piutti, *Über einige Derivate der 1,5-Aminosalicylsäure.* Vf. hat auf 1,5-Aminosalicylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(NH_2)^5(OH)^6$ u. auf ihren Methyläther, $C_6H_3(COOH)^1(NH_2)^5(CH_3O)^6$, zweibasische Säuren einwirken lassen, in der Hoffnung, so therapeutisch verwertbare Verbb. zu erhalten, die neben anästhesierenden Eigenschaften noch antipyretische besitzen. Dargestellt wurden: *Monosalicyloxamsäureäthylester*, F. 235 bis 236°, *Methylsalicyloxamsäureäthylester*, F. 192°, *Disalicyloxamid*, F. 280—281°, *Monosalicylmalonamsäureäthylester*, F. 180°, *Monomethylsalicylmalonamsäureäthylester*, F. 172°, *Disalicylmalondiamid*, F. 262—263°, *Dimethylsalicylmalondiamid*, F. 254°, *Salicylsuccinimid*, F. 240—241°, *Methylsalicylsuccinimid*, F. 205°, *Salicylsuccinamsäure*, F. 212—213°, *Methylsalicylsuccinamsäure*, F. 164—165°, *Salicylcitraconimid*, F. 220°, *Methylsalicylcitraconimid*, F. 224—225°, *Salicylcitraconamsäure*, F. 183—184°, *Methylsalicylcitraconamsäure*, F. 205°, *Salicylphthalimid*, F. 274—275°, *Methylsalicylphthalimid*, F. 254—255°, *Salicylphthalamsäure*, F. 262—263°, u. *Methylsalicylphthalamsäure*, F. 244°. Diese Verbb. sind, mit Ausnahme der gelbgefärbten Citraconderivate, sämtlich weiß. Nähere Angaben über dieselben werden vom Vf. und seinen Mitarbeitern **Cobelli** und **Gandolfo** gemacht werden. Nach Verss. von GAGLIO wird salicylsuccinamsaures Natrium gut vom Organismus vertragen. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 734—38. 16/2.) ROTH-Cöthen.

M. Scholtz und **E. Wassermann**, *Über die sterische Hinderung der o-Substituenten bei der Ringschließung.* Im Anschluß an die Arbeiten von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154. 1707; C. **98**. I. 842. 1108; II. 34. 337), sowie SCHOLTZ und FRIEMEHLT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 848; C. **99**. I. 1031) über das Verhalten der verschiedenen Klassen von *Aminen* gegen 1,4-Dibromide (o-Xylylendibromid u. 1,4-Dibrompentan) u. Trimethylendibromid (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2251; C. **99**. II. 708) haben Vff. nunmehr analoge Unterss. mit dem nach dem Verf. von J. v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3210; C. **1904**. II. 1238) jetzt leicht zugänglichen *1,5-Dibrompentan*, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$, durchgeführt; auch hier zeigte es sich, daß der Ringschluß durch das Vorhandensein von o-Substituenten in dem zur Umsetzung verwendeten primären aromatischen Amin ganz — bezw. nahezu vollständig — verhindert wird. — Bei den Arylaminen ohne o-Substituenten, denen sich auch das β-Naphthylamin anschließt, verläuft die Rk. leicht unter B. von *N-Arylpiperidinen*:

$$CH_2<\substack{CH_2-CH_2\cdot Br\\ CH_2-CH_2\cdot Br} + H_2N\cdot Ar = CH_2<\substack{CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2}>N\cdot R + 2HBr;$$

mit o-substituierten Arylaminen, sowie mit α-Naphthylamin, wurden dagegen *N,N'-Diaryl-1,5-pentamethylendiamine* erhalten:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\cdot Br\\ CH_2-CH_2\cdot Br\end{matrix} + 2H_2N\cdot Ar = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH\cdot Ar\\ CH_2-CH_2-NH\cdot Ar\end{matrix} + 2HBr.$$

Die Umsetzung des Dibromids mit den Aminen der letzteren Art vollzog sich weit langsamer als der Ringschluß bei den nicht substituierten Basen. Während sich Arylamine mit 2 o-Substituenten mit 1,4-Dibromiden überhaupt nicht umzusetzen scheinen, gelang es, das Pentamethylendiamin mit *vic.* *m*-Xylidin durch längeres Erhitzen zur Rk. zu bringen. — Die neuen Verss. wurden durchgängig in der Weise ausgeführt, daß das Dibromid mit einem Überschuß der primären Base mit oder ohne Lösungsmittel mehrere Stunden erwärmt wurde; die Prodd., mit Ausnahme derjenigen aus den Aminobenzoesäuren, besitzen basischen Charakter u. bilden beständige Salze. — Die Möglichkeit, daß die erhaltenen cyclischen Verbindungen keine Piperidinderivate, sondern ringförmige Komplexe der Form $[CH_2]_5<\begin{matrix}N(R)\\ N(R)\end{matrix}>[CH_2]_5$ darstellten, welche dann die doppelte Molekulargröße besitzen mußten, konnte durch die Best. des Mol.-Gew. der *β*-Naphthylaminverb. ausgeschlossen werden, bei welcher sich auf die einfache Formel stimmende Zahlen ergaben.

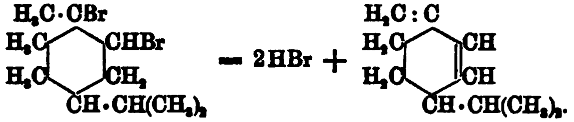
Als 12 g *o-Toluidin* mit 5 g Pentamethylendibromid auf dem Wasserbade erwärmt wurden, schied sich bald Toluidinbromhydrat aus, während das Filtrat beim Fraktionieren das entstandene *Pentamethylendi-o-toluidin* (*Di-o-toluidino-1,5-pentan*, *N,N'-Di-o-tolylpentamethylendiamin*), $CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$, als dickes, allmählich erstarrendes Öl vom Kp_{20}. 290—291°, lieferte. Prismen aus Chlf.; F. 76 bis 77°. — Das Sulfat, $C_{19}H_{26}N_2\cdot H_2SO_4$, ist in W. wl. — *m*- u. *p-Toluidin* wurden mit dem Dibromid in h. A. zur Umsetzung gebracht. — *N-m-Tolylpiperidin*, $C_{12}H_{17}N$. Prismen aus Methylalkohol; F. 126°. — Die *p-Verb.* bildet bei 122° schm. Nadeln. — *o-Nitranilin* lieferte das nur schwer zu reinigende *N,N'-Di-o-nitrophenyl-1,5-pentamethylendiamin*, $C_{17}H_{20}O_4N_4$; rote Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 55 bis 57°. — *N-p-Nitrophenylpiperidin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus *p-Nitranilin* und Pentamethylendibromid; gelbe, bei 114° schm. Nadeln. — Mit *ps-Cumidin* entstand *Pentamethylendi-ps-cumidin*, $CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot {}^6C_6H_2(CH_3)_3{}^{1,3,4}]_2$; Blättchen aus A.; F. 115—116°. — *α-Naphthylamin* ergab bei mehrstündigem Erwärmen seiner Chlf.-Lsg. mit dem Dibromid das *N,N'-Di-α-naphthyl-1,5-pentamethylendiamin*, $C_{25}H_{26}N_2$; gelbliche Nadeln aus Methylalkohol + W.; F. 61°. — Mit *β-Naphthylamin* bildete sich dagegen *N-β-Naphthylpiperidin*, $C_{15}H_{17}N$; Blättchen aus A.; F. 54°. — *o-Chloranilin* wirkte erst bei 135° auf das Dibrompentan ein, und zwar unter B. von *N,N'-Di-o-chlorphenyl-1,5-pentamethylendiamin*, $C_{17}H_{20}N_2Cl_2$; derbe Krystalle aus A., die sich oberhalb 300° verflüssigen. — *p-Chloranilin* ergab das cyclische *N-p-Chlorphenylpiperidin*, $C_{11}H_{14}NCl$; schuppenartige Krystalle aus A.; F. 208°. — Ganz entsprechend war das Resultat bei den *Anisidinen*; aus der *o-Verb.* wurde das *Di-o-methoxyphenyl-1,5-pentamethylendiamin*, $C_{19}H_{26}O_2N_2$ (Prismen, F. 131°), u. aus dem *p-Isomeren* das *N-p-Methoxyphenylpiperidin*, $C_{12}H_{17}ON$ (bei 37° schm. Krystalle), gewonnen. — Kocht man die *Aminobenzoesäuren* einige Stunden in methylalkoholischer Lsg. mit 1,5-Dibrompentan, so erhält man aus der *o-Verb.* die *Pentamethylendiamin-bis-o-aminobenzoesäure*, $CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH)_2$ (Nadeln; F. 171°; l. in h. W., ll. in Aceton, verd. NaOH), aus der *m*- und *p-Verb.* dagegen die entsprechenden *N-Carboxyphenylpiperidine*, $C_{12}H_{15}O_2N$. Das *m-Derivat* krystallisiert aus W. in gefiederten Nadeln vom F. 227°; während die S. selbst farblos ist, zeigt ihr Ion eine intensiv gelbe Farbe; aus den gelben alkal. Lsgg. wird das Piperidinderivat durch SS. wieder farblos gefällt; andererseits scheidet Barytwasser aus der farblosen wss. Lsg. einen gelben, in Essigsäure farblos l. Nd. ab; ebenso verhält sich Bleiessig, während normales Bleiacetat keinen Nd. hervorruft. — Das *N-p-Carboxyphenylpiperidin* bildet farblose Nadeln vom F. 188°, die sich auch in

Alkalien farblos lösen. — Als einzige Verb. mit 2 o-Substituenten haben Vff. das *vic. m-Xylidin* auf sein Verhalten gegen 1,5-Dibrompentan untersucht; hierbei erhielten sie nach 10-stdg. Erhitzen des Gemisches auf 100° kleine Mengen von *N,N-Di-vic.-m-xylyl-1,5-pentamethylendiamin*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$; Blättchen aus A.; F. 228°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 852—58. 9/3. [19/2.] Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Julius Wilhelm Brühl, *Der optische Einfluß der Konjugation ungesättigter Gruppen.* KAY u. PERKIN (J. Chem. Soc. London **89**. 839; C. **1906**. II. 342) haben auf die auffallenden physikalischen Eigenschaften gewisser Terpene aufmerksam gemacht. So differiert das magnetische Drehungsvermögen des *d-Limonens* (u. des *inaktiven Dipentens*) auffallend von dem des $\Delta^{1,8(9)}$*-p-Menthadiens*, dessen Wert „abnorm" hoch ist. Dies letztere führten die genannten Autoren auf die Ggw. zweier konjugierter Doppelbindungen zurück. Vf. zeigt nun, daß diese Erklärung richtig ist, und daß der hohe Wert mit Bestimmtheit vorauszusehen war. Es ist bekannt, daß magnetisches Rotationsvermögen und Refraktions-, bezw. Dispersionsvermögen korrelative Eigenschaften sind, und die zahlreichen früheren Unterss. des Vfs. haben gezeigt, daß die Werte derselben durch konjugierte Doppelbindungen, und zwar nicht nur C : C·C : C, sondern auch C : C·C : O etc. stets stark erhöht werden. Nur der Benzolkern im Toluol, Bzl. und allen Benzolderivaten, welche für Wasserstoff einwertige Atome als Substituenten enthalten, gibt keine zu hohen, sondern normale Werte. Vf. nimmt an, daß sich hier die drei Doppelbindungen gegenseitig neutralisieren. Sobald jedoch die Gleichheit der sechs Kohlenstoffatome gestört wird, treten die charakteristischen Eigenschaften der konjugierten Doppelbindungen zutage. Diese Störung der Gleichheit kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. durch Eintritt von CH_2 zwischen die Ringglieder (Tropiliden), durch Verkettung des Ringes mit anderen ungesättigten Gruppen, wie C : C, C : O, NO_2 etc. (Cinnamylverbb., Naphthalin, Phenanthren etc.), durch Entfernung einer Doppelbindung (Terpene) und durch ähnliche Rkk.

Nach den Unterss. von PERKIN ist das magnetische Drehungsvermögen des optisch-aktiven *d-*$\Delta^{1,8(9)}$*-p-Menthadiens* höher als das der inaktiven d l-Verb. Vf. erklärt dies dadurch, daß er annimmt, die d l-Verb. sei nicht ein inaktives Gemisch, sondern eine racemische Verb. Vf. bestimmt die optischen Konstanten der beiden Limonene und ihrer Gemische und findet hier, daß *d-* und *l-Limonen* und ihr inaktives Gemisch (*Dipenten*) abgesehen vom Drehungsvermögen fast absolut gleiche physikalische Konstanten besitzen. Die folgenden Konstanten sind die für das d-Limonen bestimmten. Kp_{760}. 175,5—176°. d_4^{20} 0,8402. n = 1,47124 (H_α), 1,47428 (D), 1,48223 (H_β), 1,48886 (H_γ). (Proceedings Chem. Soc. **22**. 319—20. 4/1.; J. Chem. Soc. London **91**. 115—22. Januar. Heidelberg.) POSNER.

J. Kondakow u. **J. Schindelmeiser**, *Synthetisches und natürliches Phellandren.* Das von Vff. aus Carvomenthendibromid dargestellte *Phellandren* (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 193; C. **1905**. II. 1251) ist, abgesehen von seinem Kp. und dem Drehungsvermögen, dem natürlichen Phellandren ähnlich, namentlich gibt es, wie dieses, ein krystallinisches Nitrosit in zwei Modifikationen, strahlige Sterne, wl. in Bzl., F. 102 bis 103,5°, und dünne, seidige Nadeln, leichter l. in Bzl., F. 94—95°; beide Modifikationen zeigen also hinsichtlich der FF. große Ähnlichkeit mit dem α- und β-Nitrosit des Pseudophellandrens aus Wasserfenchelöl. Danach läßt sich für das Phellandren aus Carvomenthendibromid folgende Konstitutionsformel ableiten:



Weiterhin geben Vff. an, daß Pseudophellandren aus Wasserfenchelöl in Essigsäurelsg. bei wiederholtem Behandeln mit HCl ein festes Monochlorhydrat, F. nach dem Umkrystallisieren 126°, und ein Dichlorhydrat, Kp_{16}. 122,5—125°, F. nach dem Umkrystallisieren 50°, liefert; das Monochlorhydrat ist identisch mit *Pinenchlorhydrat*, das Dichlorhydrat mit *trans-Dipentendichlorhydrat*. Vff. weisen um so nachdrücklicher auf diese Umwandlung des Phellandrens in ein Pinenderivat hin, als nach ihrer Meinung ein Gehalt ihres Ausgangsmaterials an Pinen ausgeschlossen ist, u. erörtern die B. der genannten beiden Verbb. unter Zugrundelegung der angegebenen Formel für Pseudophellandren. (J. f. pr. Chem. [2] **75**. 141—45. 11/3. 1907. [26/12. 1906.] Dorpat.) HELLE.

A. Reychler, *Über die Anlagerung von Methylalkohol an Camphen und Trimethyläthylen*. Erhitzt man ein Gemisch von 4 Mol. Methylalkohol mit 1 Mol. CH_3J in geschlossenen Röhren ein paar Stunden lang auf 120—140°, so bildet sich eine beträchtliche Menge *Methyläther*, $CH_3OH + CH_3J = CH_3OCH_3 + HJ$, indem sich das verbrauchte Jodmethyl so lange regeneriert: $CH_3OH + HJ = CH_3J + H_2O$, als das System nicht zu reich an Wasser geworden ist.

Ein Gemisch von Camphen (1 Mol.), Jodmethyl ($^2/_3$ Mol.) und Methylalkohol (4 Mol.) liefert bei 5-stdg. Erhitzen auf 130—140° in geschlossenen Röhren neben Methyläther hauptsächlich *Isobornylmethyläther*, Kp.191—193°, $D^{16}{}_4$. 0,9235, $n_D{}^{16}$ = 1,46643, nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3OH + CH_3J = CH_3OCH_3 + HJ; \quad C_{10}H_{16} + HJ = C_{10}H_{16}HJ;$$
$$C_{10}H_{16}HJ + CH_3OH = C_{10}H_{17}OCH_3 + HJ.$$

Die gleiche Wirkung, die in diesen Fällen die HJ hat, bringen, wie bekannt, aber auf andere Säuren, wie H_2SO_4, hervor. Man erhält daher, wenn man 190 g Methylalkohol mit 24 g H_2SO_4 und 96 g Trimethyläthylen in zugeschmolzenen Röhren 4 Stdn. lang auf 95° erhitzt, ungefähr 50%$_0$ der theoretischen Menge an *Methyltertiäramyläther*, $C_6H_{14}O$, Kp. etwa 86°; die B. dieses Äthers erfolgt höchstwahrscheinlich durch Einw. von Methylschwefelsäure auf Amylen und Methylalkohol:

$$C_5H_{10} + CH_3OSO_2OH = C_5H_{11}OSO_2OCH_3;$$
$$C_5H_{11}OSO_2OCH_3 + CH_3OH = C_5H_{11}OCH_3 + HOSO_2OCH_3 \text{ etc.}$$

Wenn bei dieser Rk. sich keine nennenswerten Mengen Methyläther bilden, so liegt das teils an der Natur der Säure, teils aber auch an der beim Erhitzen eingehaltenen niedrigen Temperatur. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **21**. 71—74. Februar. [17/1.].) HELLE.

A. Haller und **Charles Weimann**, *Darstellung der Acylcampholsäureester und über eine neue Bildungsweise der Phenyloxyhomocampholsäure*. Versetzt man die äth. Lsg. einer Organomagnesiumverb., CH_3MgJ, C_2H_5MgJ, C_6H_5MgBr, allmählich mit einer ebensolchen Lsg. eines Cyancampholsäureesters (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 68. 112; C. **89**. II. 326. 367), erhitzt das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade und zers. das Reaktionsprod., welches sich zum Teil an den Gefäßwandungen in Form von Krusten abgeschieden hat, durch eiskalte, 20%$_0$ig. H_2SO_4, so erhält man die entsprechenden Acylcampholsäureester:

$$CN\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOR + R'MgJ = JMgN:C(R')\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOR,$$
$$JMgN:C(R')\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOR + 2H_2O =$$
$$R'OC\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOR + JMgOH + NH_3.$$

Diese Acylcampholsäureester lassen sich häufig nur sehr schwer zu den korrespondierenden freien SS. verseifen.

Acetylcampholsäuremethylester, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOCH_3$, nahezu farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_{30}. 190°, $[\alpha]_D = +73° 29'$; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}O_3N_3$, weiße Nadeln, F. 251°, l. in A. — *Propionylcampholsäureäthylester*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOC_2H_5$, blaßgelbliches, mit der Zeit nachdunkelndes Öl, Kp_{25}. 198°; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{29}O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 180,5°. — *Benzoylcampholsäuremethylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOCH_3$, Blättchen aus PAe., F. 71°; *Semicarbazon*, F. 222°. — *Benzoylcampholsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus PAe., F. 48—49°, Kp_{16}. 225°; *Semicarbazon*, F. 180°. — *Benzoylcampholsäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOH$, durch 5tägiges Erhitzen des Methylesters mit überschüssiger HCl im Rohr auf 120—125°, Nadeln aus A. und Ä., F. 163°, $[\alpha]_D$ in methylalkoh. Lsg. $= +69° 28'$; Ag-Salz, weißer, in den meisten Lösungsmitteln unl. Nd.; *Semicarbazon*, $C_{18}H_{25}O_3N_3$, F. 210° unter teilweiser Zers. Durch Reduktion mittels Na-Amalgam geht die Benzoylcampholsäure in die *Phenyloxyhomocampholsäure* von Haller und Minguin (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1362; C. **1900**. II. 96), $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot COOH$, über; weiße, verwitternde, Krystallalkohol enthaltende Blättchen aus Holzgeist, F. 200—202° nach vorausgegangenem Erhitzen auf 130°. Die Phenyloxyhomocampholsäure ist also in der Tat eine ε-Oxysäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 297 bis 301. [11/2.*].) Düsterbehn.

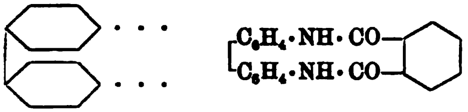
W. Fahrion, *Über die Autoxydation des Kolophoniums.* Auf Grund seiner Unters. glaubt Vf., folgende Sätze aufstellen zu können: die Formel der *Abietinsäure* ist nicht $C_{19}H_{28}O_2$, sondern $C_{20}H_{30}O_2$; sie enthält zwei Doppelbindungen. An diese Doppelbindungen lagern sich bei der Autoxydation O-Moleküle an, u. es entstehen als Primärprodd. zwei amorphe, in PAe. unl. *Peroxyde* $C_{20}H_{30}O_4$ u. $C_{20}H_{30}O_6$. Diese Peroxyde sind aber sehr unbeständig und zu molekularer Umlagerung geneigt. Die Umlagerungsprodd. sind ihrerseits sehr zur Wasserabspaltung geneigt und liefern Anhydroderivate, welche zum Teil in PAe. l. sind. Bei der Wasserabspaltung ist die Carboxylgruppe nur in geringem Maße beteiligt, immerhin enthalten alle Autoxydationsprodd., wie auch das Kolophonium selbst, geringe Mengen von Säureanhydriden.

Für die Lack- u. Firnisindustrie ist die Oxydationsfähigkeit des Kolophoniums nur erwünscht, weil sie ein schnelleres Trocknen herbeiführt, auch in der Seifenindustrie wirkt sie nicht hinderlich, im Gegenteil könnte man den primär entstehenden Peroxyden eine bleichende Wrkg. zuschreiben. In der Papierindustrie aber ist die Verwendung des Kolophoniums zur Leimung bedenklich, weil das Harzmehl nachweisbar das Papier im Laufe der Zeit gelb, ganz mürb u. brüchig macht. (Z. f. angew. Ch. **20**. 356—61. 1/3. 1907. [25/10. 1906.].) Leimbach.

Felix Kaufler, *Zur räumlichen Auffassung der mehrkernigen Verbindungen.* Wie die Vorstellung offener Kohlenstoffketten als gekrümmter Gebilde die Ringschließung erklärt, lassen sich auch mehrkernige aromatische Verbb. durch Formeln darstellen, bei denen die Kerne gegeneinander geneigt sind. Vf. untersucht von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten einiger Diphenyl-, Naphthalin- und Anthracenderivate. — Für die gegeneinander geneigte Stellung der Phenylkerne (I.) in Diphenylderivaten spricht die Existenz von Benzidinderivaten, bei denen

die Aminogruppen durch 1 oder 2 I-Atome verbunden sind, z. B. Carbonyl-, Thiocarbo-, Oxalyl- u. Diäthylphthalylbenzidin. Für diese ist jedoch eine dimolekulare Formel nicht ausgeschlossen, da ihre Unlöslichkeit eine Molekulargewichtsbest. verhindert. Letztere gelang indes beim *Phthalylbenzidin*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$ (II.) (Koller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2882; C. 1904. II. 593), in sd. Nitrobenzol. Diese räumliche Formulierung des *Benzidins* erklärt die erschwerte Diazotierbarkeit der 2. NH_2-Gruppe, das langsamere Kuppeln der 2. Diazogruppe (infolge sterischer Hinderung durch die bereits substituierte erste), die Benzidinumlagerung der Hydrazoverbb., besonders auch des *Tetraphenylhydrazins* in *symm. N-Diphenylbenzidin* (Wieland, Gambarjan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1499; C. 1906. I. 1739).

I. II.



Naphthalinderivate. Bei diesen läßt sich die gegenseitige starke Beeinflussung der 2,7-Substituenten im Gegensatz zu den 2,6-Derivaten durch eine Gegeneinanderdrehung der beiden Kerne um die gemeinschaftliche Bindung erklären. Die *2,7-Disulfosäure* ist bei niedriger Temperatur in Dioxynaphthalin überführbar, die *2,6-Disulfosäure* erst bei hoher Temperatur und langem Erhitzen. Verss. in Gemeinschaft mit **Karrer** ergaben, daß im HCl- oder HBr-Salz des *2,7-Diaminonaphthalins* in Eg. auch bei Ggw. von überschüssigem Amylnitrit nur eine Aminogruppe diazotiert wird. — Bei der Kondensation von *2,7-Diaminonaphthalin* mit Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol in sd. A. bei Ggw. von Kaliumacetat entstehen infolge sterischer Behinderung nur Monosubstitutionsprodd. — *Trinitrophenyl-2,7-naphthylendiamin*, $C_{16}H_{11}O_6N_5$, gelbe Nadeln (aus h. Nitrobenzol-A. oder Anisol), F. 212°. — *Dinitrophenyl-2,7-naphthylendiamin*, $C_{16}H_{12}O_4N_4$, dunkelgelbe Nadeln (aus Pyridin-A. oder Xylol), F. 227°.

Anthracenderivate. Beim Anthrachinon bestehen ähnliche Unterschiede im Verhalten der 2,6- und 2,7-Derivate wie beim Naphthalin. Die leichtere Überführbarkeit der *2,7-Anthrachinondisulfosäure* in Dioxyanthrachinon im Gegensatz zum Verhalten der *2,6-Disulfosäure* zeigt, daß sich negative Gruppen in 2,7-Stellung gegenseitig lockern. Dagegen bewirkt eine basische Gruppe in 2-Stellung schwierigere Ersetzbarkeit einer negativen Gruppe in 7-Stellung; während nämlich 2,6-Disulfosäure mit NH_3 glatt 2,6-Diaminoanthrachinon liefert, gibt 2,7-Disulfosäure auch bei 8-stdg. Erhitzen mit wss NH_3 auf 180° im Rohr nur *2-Aminoanthrachinon-7-sulfosäure*, $C_{14}H_9N_5SN$; hellgelbe Krystalle (aus verd. Säure) mit 1 Mol. H_2O, ll. in W. mit dunkelroter Farbe; verhält sich wie ein inneres Salz. — $Ba(C_{14}H_8O_5NS)_2$. Dunkelrote Blättchen mit 1 Mol. H_2O. — Das *Na-Salz* der mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhältlichen *Acetylverb.*, $Na \cdot C_{16}H_{10}O_6NS + 2^1/_2 H_2O$, bildet orangerote Blättchen, rot l. in W. (Liebigs Ann. 351. 151—60. 22/2. 1907. [22/5. 1906.] [Aus der Lieben-Festschrift.].) Bloch.

H. Bauer u. **H. Moser**, *Zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung. Addition von Brom (II. Mitteilung).* Nach Bauer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3317; J. f. pr. Chem. [2] 72. 201; C. 1904. II. 1287; 1905. II. 1418) ist die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, wesentlich durch die chemische Natur der in dem Schema $\frac{R}{R}>C : C<\frac{R}{R}$ enthaltenen Radikale R bedingt. Bei der Unterss. von Äthylenverbb. auf ihre Additionsfähigkeit, wurde beobachtet, daß bisweilen in Chlf., bezw. CCl_4 bei Anwendung äquivalenter Mengen nur teilweise Bromierung stattfand und sich bei Abdestillieren des Lösungsmittels das gesuchte Dibromid nicht isolieren ließ. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß die Bromaddition unter

gewissen Bedingungen ein reversibler Prozeß sein könnte, daß also Dibromide unter Rückbildung des Äthylenkörpers wieder Br abspalten, so haben die Vff. den Additionsvorgang quantitativ verfolgt. — Die Addition von Br an *Stilben* führt zum Dibromid und ist eine vollständige; sie verläuft sowohl in Chlf., wie in CCl_4 sehr langsam u. ist erst nach mehreren Tagen beendet. — Ebenso verhält sich α-Methylstilben; der Additionsvorgang vollzieht sich hier jedoch sehr viel schneller.

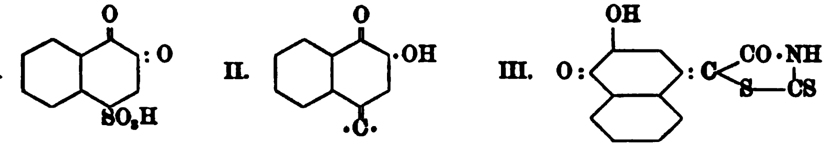
Im Gegensatz zu den beiden genannten Verbb. kommt man bei dem *α-Phenylzimtsäurenitril* und seinen Derivaten in CCl_4 zu gut bestimmbaren Gleichgewichten. — Das *Dibromid des α-Phenylzimtsäurenitrils*, das zweckmäßig aus den berechneten Mengen Br und Nitril in CCl_4-Lsg. dargestellt wird, schm. bei 138°, zers. sich bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt, sowie beim Erwärmen seiner Lsg. in CCl_4 auf 30° oder beim Kochen seiner alkoh. Lsg. Es ist in diesem Falle gelungen, das Gleichgewicht sowohl durch Addition aus Phenylzimtsäurenitril und Brom als auch durch Dissoziation des Dibromids für denselben Wert zu erreichen. Das Gleichgewicht wird, abgehen von der Temperatur, wesentlich durch Konzentration und Belichtung beeinflußt. Hinsichtlich der Konzentration folgt der Gleichgewichtszustand völlig dem Massenwirkungsgesetz, indem die zunehmende Verd. die Dissoziation begünstigt, das Gleichgewicht also zugunsten des Äthylenkörpers verschoben wird. Im Gegensatz zur Verdünnung bewirkt das Licht, besonders der rote Teil des Spektrums, eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Dibromids. — Letztere Verhältnisse wurden eingehender beim *α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril* untersucht, das im Dunkeln nur ca. 4% Br, bei der Belichtung dagegen ca. 34% Br addiert. — Der Einfluß der Konstitution läßt sich zahlenmäßig in den Gleichgewichtskonstanten ausdrücken. Beim Stilben u. Methylstilben ist das Gleichgewicht zugunsten des Dibromids verschoben, so daß praktisch die Rk. zu Ende geht. Wird jedoch ein H-Atom im Stilben oder die Methylgruppe im Methylstilben durch eine CN-Gruppe (α-Phenylzimtsäurenitril) ersetzt, so wird durch Verschiebung des Gleichgewichtes die Additionsfähigkeit der Doppelbindung vermindert. Einen Einfluß in gleichem Sinne übt die Nitrogruppe aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 918 bis 924. 9/3. [28/2.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. techn. Hochsch.) SCHMIDT.

B. M. Margosches, *Betrachtungen über die Konstitution der Alkalisalze des Phenolphthaleins und über das Verhalten des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration.* Vf. betont zunächst gegenüber F. GLASER (Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, 1901), daß die rote Farbe der alkal. Lsg. von Phenolphthalein beim Erwärmen der durch konz. Lauge entfärbten Lsg. oder durch Verdünnen derselben mit W. wieder zum Vorschein kommt, gibt dann eine „soweit als möglich vollständige" Übersicht über die das Verhalten und die Konstitution des Phenolphthaleins speziell in verd. alkal. Lsg. behandelnde Literatur u. teilt einige eigene Verss. mit, die zeigen, daß das Eintreten der Rotfärbung der entfärbten alkal. Lsg. durch Erwärmen von der Menge der zur ursprünglichen rotgefärbten Phenolphthaleinlsg. zugesetzten konz. Alkalilauge abhängig ist. Daß die Dissoziationstheorie allein keine genügende Erklärung für das Verhalten des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration (25—50%ig.) liefern kann, glaubt Vf. daraus schließen zu müssen, daß verschieden konz. wss. Lsgg. einiger in W. ll. Alkalisalze keine Entfärbung hervorriefen, u. daß beim Verdünnen einer entfärbten alkal. Lsg. mit W. anfangs eine sehr schwache Färbung auftritt, die erst nach einigen Stunden eben so intensiv wird, wie sie bei einer gar nicht entfärbten Alkalilauge derselben Konzentration und Menge ist. Erwärmt man aber die nachträglich verd. entfärbte alkal. Phenolphthaleinlsg. fast zum Sieden, so tritt ein ähnlicher Farbton auf wie bei den entsprechenden Parallelverss. mit verd. Lauge. (Z. f.

angew. Ch. **20**. 181—91. 1/2. 226—31. 8/2. 1907. [25/8. 1906.] Brünn. Lab. f. chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Franz Sachs, Erich Berthold und Bruno Zaar, *Zur Kenntnis der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure.* II. Mitteilung. Die Vff. haben die Unterss. von SACHS und CRAVERI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3685; C. **1905**. II. 1729) über die Kondensation von 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure (I.) mit sogen. sauren Methylen-, bezw. Methylverbb. fortgesetzt. Die Kondensationsprodd. sind Verbb. des Typus II.; sie

I. II. III.



sind als Farbstoffe in Form ihrer Alkalisalze meist intensiv gefärbt, blau, violett, rot, selten grün, in Form der freien Phenole dagegen meist gelb, orange oder braun und färben auch Wolle in diesen Farben an. Die Substanzen sind ausnahmslos Beizenfarbstoffe, färben die üblichen Beizen mehr oder weniger stark an; von den seltener gebrauchten liefern Ce und Bi starke und schöne Färbungen.

Zur Ergänzung der früheren Unterss. teilen die Vff. Färbeverss. mit, die sie für die von SACHS und CRAVERI beschriebenen Methide angestellt haben, und auf die hier verwiesen sei. — Semicarbazon des *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-phenylcyanmethid*, $C_{10}H_5(OH)(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2):C(CN)\cdot C_6H_5$. Gelbe Spieße aus A., F. 272 bis 275°. — *Harnstoff des 2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-carboxycyanmethids*, $C_{10}H_5(OH)(:O):C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. B. aus 1,2-naphthochinonsulfosaurem Kalium und Cyanacetylharnstoff in wss. Lsg. in Ggw. von n. NaOH. Gelbe, bei ca. 298° schm. Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Eg. in orangerote, bei 303° schm. Nadeln übergehen; meist swl.; l. in Alkalien mit roter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — Beim Kochen des Methids mit Eg. und Zinkstaub entsteht der *1,2-Dioxynaphthyl-4-cyanacetylharnstoff*, $C_{10}H_5(OH)_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$; besenförmige Krystalle, schm. bei 223° unter Zers., unl. in W., l. in A., h. Aceton, ll. in Eg., sonst wl. oder unl., die Lsg. in Alkalien ist rot, in H_2SO_4 hellgelb gefärbt. — Bei der Kondensation der Sulfosäure mit Cyanacetamid entsteht das *Amid der 2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-cyanmethidcarbonsäure*, $C_{10}H_5(OH)(:O):C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$; gelbe Nadeln aus A. oder Eg.; F. 227—228°; in der W. ll. in A., Eg., Aceton, Essigester; sonst wl. oder unl.; die Lsg. in Alkalien ist kirschrot, die in konz. H_2SO_4 gelbrot gefärbt. — Das durch Kondensation der Sulfosäure mit Desoxybenzoin erhaltene *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-phenylbenzoylmethid*, $C_{10}H_5(OH)(:O):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Essigsäure in orangeroten Säulen, F. 179°; ll. in Chlf. und Essigäther, in der W. in A., Eg. und Aceton, sonst wl. oder unl.; l. in Alkalien mit roter, in konz. H_2SO_4 mit dunkelrot-violetter Farbe. — Bei der Kondensation mit Rhodaninsäure wird das *4-Rhodaninyliden-2-oxy-1,4-naphthochinon* (III.) erhalten; rote Nadeln aus Eg., F. 290°, ll. in h. A., Aceton und Essigäther, sonst weniger l.; l. in Alkalien mit dunkelblau-violetter, in konz. H_2SO_4 mit dunkelrot-violetter Farbe.

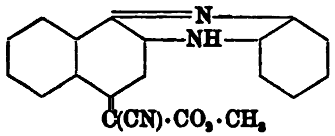
Aus p-Aminoacetophenon und dem sulfosauren Kalium entsteht in h. wss. Lsg. das *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-p-acetophenylimid*, $C_{10}H_6O_2(:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)$; rosarote, rhombische Tafeln aus A., F. 235—240°; l. in h. A., Eg., Aceton, Chlf., Essigester, in Alkalien mit gelbroter, in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. — Das aus dem Cyanacetophenon und der Sulfosäure erhaltene *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-benzoylcyanmethid*, $C_{10}H_6O_2[:C(CN)CO\cdot C_6H_5]$, krystallisiert aus A. oder Eg. in rötlich-

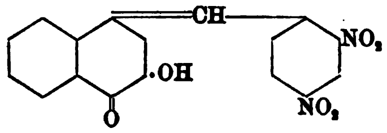
gelben Nadeln vom F. 257°; l. in Chlf., in h. Eg., Aceton, Essigester, weniger l. in A.; die Lsg. in Alkalien ist violettblau, in konz. H_2SO_4 rot. — Bei der Kondensation mit 2,7-Aminonaphthol in h. W. entsteht das *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-oxy-(2')-naphthylimid-(7')*, $C_{10}H_5O_2$; $^4N \cdot {}^7C_{10}H_6 \cdot {}^2OH$; Krystalle, aus A. durch W. gefällt, F. ca. 290°, l. in h. A., Eg., Aceton und Essigester; l. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — Erhitzt man das Imid mit Eg., Acetanhydrid und Na-Acetat und trägt Zinkstaub ein, so erhält man das *1,2,7-Trisacetoxydinaphthylamin*, $C_{10}H_5 \cdot (O \cdot C_2H_3O)_2^{1,2} \cdot {}^4NH \cdot {}^2C_{10}H_6(O \cdot C_2H_3O)^7$; Nadeln aus Eg.; F, 204—205°; l. in Aceton, Chlf., h. A., Eg., Essigester und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — Bei der Kondensation der Sulfosäure mit dem 1,5-Aminonaphthol wird das *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-oxy-(1')-naphthylimid-(5')*, $C_{10}H_5O_2 : {}^4N \cdot {}^5C_{10}H_6(OH)^1$, erhalten; Krystalle aus verd. A.; heiß, ll. in A., Eg., Aceton; l. in Alkalien mit braunroter, in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe.

Mit cyanessigsaurem Methyl kondensiert sich die Sulfosäure zu dem *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-cyancarboxymethylmethid*, $C_{10}H_5O_2 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 164°; ll. in Aceton, Chlf., Essigester, h. A., Eg., Ä.; gibt mit Alkalien eine violette, mit konz. H_2SO_4 eine gelbrote Lsg. — Das Methid gibt in äth. Lsg. mit Diazomethan das *2-Methoxy-1,4-naphthochinon-4-cyancarbonylmethylmethid*, $C_{15}H_{11}O_4N$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 155°; ll. in Chlf., Aceton (grün), Essigäther (in auffallendem Licht grün, in durchfallendem braun), h. in A., Eg., Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — Der Methyläther wird in Eg. durch Zinkstaub zum *2-Methoxy-4-cyancarboxymethylnaphthol-(1)*, $C_{10}H_5(OH)^1(O \cdot CH_3)^2[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]^4$, reduziert; Stäbchen, die durch teilweise Oxydation rotbraun gefärbt sind, F. 128°, l. in Bzl., Aceton, Essigäther, Ä., heiß in A. u. Eg.; l. in Alkalien mit brauner Farbe, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die in Rotbraun übergeht. — Aus dem Methid, salzsauren o-Phenylendiamin und Natriumacetat in sd. A. wird das entsprechende *Eurhodol* (IV.) erhalten; violettbraune Nadeln aus A., F. 179°, ll. außer in W., Ä. und PAe.; die Lsg. in alkoh. Alkalien ist in durchfallendem Licht kirschrot, in auffallendem rotviolett, die in konz. H_2SO_4 kirschrot. — *Semicarbazon des 2-Methoxy-1,4-naphthochinon-4-cyancarboxymethylmethid*, $C_{10}H_5(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(O \cdot CH_3)[: C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]$. Hellgelbe Nadeln aus A.; gelbbraune, hexagonale Krystalle aus Essigsäure; schm. bei 261° unter Zers.; l. in h. Eg. und Essigsäure, sonst wl.; gibt mit Alkalien eine braunrote, mit konz. H_2SO_4 eine orangegelbe Lsg. — Beim Versuch, das Oxim des Methyläthers darzustellen, wurde unter Abspaltung des Cyansäurerestes das *Oxim des 2-Methoxy-1,4-naphthochinons* erhalten.

Beim Kochen des Ag-Salzes des 2-Oxynaphthochinons-(1,4) mit CH_3J und A. wird das *2-Methoxy-1,4-naphthochinon*, $C_{10}H_5(: O)_2 \cdot O \cdot CH_3$, erhalten; gelbe Nadeln aus A., F. 146—147°; l. in den üblichen Lösungsmitteln, außer in PAe. — Das *Oxim*, $C_{10}H_5(: O_2)^1(O \cdot CH_3)^2 \cdot (: NOH)^4$, entsteht aus dem 2-Methoxy-1,4-naphthochinon-4-cyancarboxymethylmethid, salzsaurem oder schwefelsaurem Hydroxylamin u. Natriumacetat in sd. A., sowie bei der Oximierung des Methoxynaphthochinons; schief abgeschnittene, gelblichweiße oder gelbe Säulen oder Nadeln aus A., schm. bei 228° unter Zers.; ll. in h. A., Eg., Chlf., fast unl. in Ä., unl. in PAe.; l. in Alkalien mit bräunlichgelber, in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_5(: O)^1(O \cdot CH_3)^2(: N_2H \cdot CO \cdot NH_2)^4$. Goldgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 237—238°; ll. in h. Eg., A., wl. in W., unl. in Chlf., Ä., PAe.; die Lsg. in alkoh. Alkalien ist rosarot, in konz. H_2SO_4 braunrot gefärbt. — *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-dicarboxymethylmethid*, $C_{10}H_5O_2 : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$, mittels Malonsäuredimethylester dargestellt; F. 130°; meist ll. — *Oxim*, $C_{15}H_{13}O_6N$. Gelbbraune Prismen, F. 194°. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{15}O_6N_3$. Kanariengelbe Nadeln, F. 199°. — *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-dicarboxyäthylmethid* (SACHS, CRAVERI). *Oxim*, $C_{17}H_{17}O_6N$. Grüngelbe Krystalle, F. 171°. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{19}O_6N_3$. Hellgelbe Nadeln,

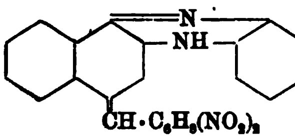
F. 174°. — Das mittels 2,4-Dinitrotoluol dargestellte *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-(o,p)-dinitrophenylmethid* (V.) wird aus Eg. in orangegelben Krystallen erhalten, schm.

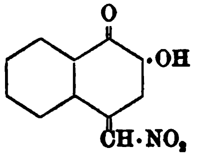
IV. 

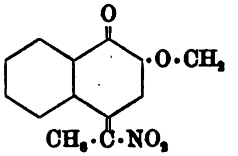
V. 

bei 238—240° nach vorherigem Sintern unter Schwarzfärbung; ll. in Chlf., l. in A., Bzl., unl. in PAe.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotorange; die violette Lsg. in alkoh. Kalilauge wird beim Erwärmen rotbraun. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{10}O_5N_2(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$. Rotes Pulver. F. 286—288°; unl. in PAe., l. in w. Eg. und Ä.; l. in alkoh. KOH mit rotbrauner, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Acetylverbindung*, $C_{17}H_9O_5N_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. Gelblichweißes Pulver aus absol. A., F. 188°; l. in Eg., Aceton, Chlf.; weniger l. in A. und Ä., unl. in PAe.; wird in Acetonlsg. durch Alkalien verseift. — *Methyläther*, $C_{17}H_9O_5N_2(O\cdot CH_3)$. Orangefarbene, rhombische Prismen aus Aceton; sintern bei 207°; schm. bei 216°; l. in w. Eg., Chlf.; wl. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und PAe. — *Eurhodol*, $C_{23}H_{14}O_4N_4$ (VI.), analog den oben beschriebenen dargestellt. Gelbbraunes Pulver aus Eg., F. 180°; l. in alkoh. Kalilauge mit grüner, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe.

Das mittels 2,4,6-Trinitrotoluol dargestellte *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-trinitrophenylmethid*, $C_{10}H_6O_2[:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3]$, krystallisiert aus Eg. in gelben Nadeln, sintert bei 254° schm. bei 260°; l. in h. Eg., Chlf., Essigester, weniger in A. u. Ä., unl. in Bzl. u. PAe.; die acetonisch-alkal. Lsg. ist carminrot gefärbt. — Mit Nitromethan gibt die Naphthochinonsulfosäure das *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-nitromethid* (VII.); gelbe Nädelchen aus Aceton durch PAe. gefällt, F. 153—156°; sll. in Eg.,

VI. 

VII. 

VIII. 

Essigester, Aceton, l. in A., Chlf., unl. in Ä., PAe., W.; die Lsg. in Alkalien ist violett, in konz. H_2SO_4 grün gefärbt. Es färbt sich am Licht oberflächlich dunkelbraun. — Bei der Methylierung des Nitromethanderivats mittels Diazomethan in Acetonlsg. entsteht das *2-Methoxy-1,4-naphthochinon-4-methylnitromethid* (VIII.); hellbraune Nadeln aus Aceton, F. 160° nach vorherigem Sintern; l. in Chlf., Eg., A., weniger in Aceton, Bzl., unl. in Ä., PAe., W. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 62—68. 15/2. 81—84. 1/3. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

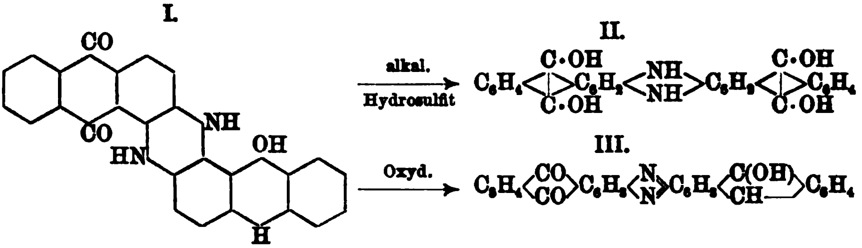
William Henry Bentley, Arthur Friedl, Frederick Thomas und Charles Weizmann, *Derivate des Naphthacenchinons.* Die Arbeit enthält die Beschreibung einer großen Anzahl neuer Hydroxy- und Aminohydroxyderivate dieser Reihe und bildet eine Fortsetzung der früheren Arbeiten (J. Chem. Soc. London **89**. 116; C. **1906**. I. 364. 1023) über Naphthacenchinon. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 324. 4/1. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später.) POSNER.

R. Scholl und Ph. Stegmüller, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.* VII. *Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens.* Das durch Reduktion von Indanthren mit alkal. Hydrosulfit bei 70° entstehende *Dinatriumsalz* des *N-Di-*

hydroanthrachinonanthrahydrochinonazins (vergl. S. 819) wird durch Luftsauerstoff sehr leicht wieder zu Indanthren oxydiert. Auch bei Abwesenheit eines fremden Oxydationsmittels wird obige Verb. nach der Gleichung:

$$2C_{28}H_{16}O_4N_2 = C_{28}H_{14}O_4N_2 + C_{28}H_{16}O_3N_2 + H_2O$$

in Indanthren und N-Dihydroanthrachinonanthranolazin (I.) verwandelt. Letzteres gibt beim Erwärmen mit alkal. Hydrosulfit das durch Luftsauerstoff außerordentlich leicht wieder zum Ausgangskörper oxydierbare N-Dihydroanthrahydrochinonanthranolazin (II.), das sich auch neben Anthranonazin durch direkte alkal. Reduktion von Indanthren gewinnen läßt. Durch gelinde Oxydation wird N-Dihydroanthrachinonanthranolazin unter Verlust der an N gebundenen H-Atome in Anthrachinonanthranolazin (III.) verwandelt:



Die geringe Haftenergie der H-Atome im N-Dihydroanthrachinonanthranolazin wird ebenso wie in dem früher (vergl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3421; C. **1903**. II. 1277) beschriebenen N-Dihydroanthranonazin offenbar durch die geringe Anhäufung O-haltiger Gruppen in der Nachbarschaft des Azinringes bedingt.

Experimentelles. Vff. beschreiben zunächst die von RENÉ BOHN und MAX A. KUNZ (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) ausgearbeitete Darst. des *1,2,2',1'-N-Dihydroanthrachinonanthranolazins*, $C_{28}H_{16}O_3N_2$ (I.), durch 10-stdg. Erhitzen des Na-Salzes des N-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazins mit starkem Ätznatron auf 220 bis 230°. Ein bequemeres u. ausgiebigeres Verf. ist das folgende: 2 g Indanthren werden in einem wasserstoffgefüllten Kolben mit 400 g W., 20 g 25%ig. NaOH u. 10 g wasserfreiem Na-Hydrosulfit auf siedendem Wasserbade erhitzt und nach $^1/_2$ Stde. weitere 3 g Hydrosulfit hinzugefügt. Sobald die blaue Farbe der Fl. verschwunden ist (nach 1—2 Stdn.) unterbricht man die Rk., um die B. von Anthranonazin möglichst zu vermeiden. Man filtriert heiß, wäscht schnell mit sehr verd., mit etwas Hydrosulfit versetzter NaOH, dann mit W. aus, erhitzt den Nd. 5 Min. lang mit verd. Essigsäure zum Sieden u. läßt den voluminösen, mit W. gewaschenen Nd. des N-Dihydroanthrahydrochinonanthranolazins an der Luft oxydieren. Man kocht das gepulverte schwarzbraunviolette Prod. rasch mit NaOH aus, filtriert und läßt das grünblaue Filtrat direkt in verd. Essigsäure einfließen, wobei N-Dihydroanthrachinonanthranolazin als braunroter Nd. sich abscheidet. Beigemengtes Anthranonazin ist in wss. NaOH unl. und bleibt auf dem Filter zurück.

Zu derselben Verb. gelangt man durch Erhitzen des aus seinem Na-Salz durch Essigsäure in Freiheit gesetzten Dihydroindanthrens im CO_2-Strom auf 250° bis zum konstanten Gewicht. Auch 10-stdg. Erhitzen von Indanthren (1 Tl.) mit einer kalt gesättigten Lsg. (16 Tle.) von Ätznatron in A. auf 200—250° oder besser Erhitzen mit einer alkal. Zinnoxydullsg. (1,5 Tle. $SnCl_2$, 4 Tle. NaOH u. 15 Tle. H_2O) führt zu demselben Ziel. Die Verb. bildet, aus 35—40 Tln. sd. Methylnaphthalin umgelöst, ein rotbraunes Pulver. Bei 360° noch ungeschmolzen, bei höherer Temperatur Verkohlung; wl. in tiefsd. organ. Mitteln (in Ä. mit grüner Fluorescenz), sll. in sd. Nitrobenzol oder Chinolin mit roter, ziemlich leicht löslich in h. Anilin und

Phenylhydrazin mit braunroter Farbe. Lösung in konzentrierter H_2SO_4 braungrün, in konzentrierter HNO_3 blaugrün. — Chlorhydrat, blau, unlöslich. — Die Verb. löst sich in alkoh. Alkalilauge bei Zimmertemperatur mit blauer, in wässeriger NaOH erst beim Erhitzen mit grünblauer Farbe. Die blaugrüne Lsg. des Na-Salzes ist nur in H-Atmosphäre beständig u. oxydiert sich sehr leicht zum Na-Salz des Anthrachinonanthranolazins (s. u.). Ein entsprechendes Verhalten zeigt die Verb. auch gegenüber der Faser (Farbenumschlag von Blaugrün in Braunrot). — *Monoacetylderivat*, $C_{30}H_{18}O_4N_2$, rotbraun, unl. in sd. NaOH, l. in methylalkoh. KOH mit blaugrüner Farbe; ll. in indifferenten Mitteln, besonders Chlf. mit rotbrauner Farbe.

Leitet man in die h., blaugrüne, alkal. Lsg. obiger Dihydroverb. Luft ein, so erhält man das in h. W. oder Lauge unl., grüne Na-Salz des *1,2,2',1'-Anthrachinonanthranolazins*. Das freie, violettbraune Azin, $C_{28}H_{14}O_3N_2$ (III.), löst sich in sd., 25%ig., methylalkoh. KOH mit blauer Farbe.

Wird N-Dihydroanthrachinonanthranolazin oder Anthrachinonanthranolazin mit alkal. Hydrosulfit auf 70—80° erhitzt, das sich unter Farbloswerden der Fl. abscheidende braune Na-Salz unter Überleiten von CO_2 rasch auf dem Filter gesammelt und mit verd., h. Essigsäure nachgewaschen, so erhält man *1,2,2',1'-N-Dihydroanthrahydrochinonanthranolazin*, $C_{28}H_{18}O_3N_2$ (II.). Diese Verb. bildet sich auch neben Anthranonazin beim Erhitzen von Indanthren mit alkal. Natriumhydrosulfit (s. oben), wobei die Reduktion folgenden Verlauf nimmt: Indanthren ⟶ blaue Küpe (N-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin) ⟶ N-Dihydroanthrachinonanthranolazin ⟶ N-Dihydroanthrahydrochinonanthranolazin ⟶ Anthranonazin. Das noch nicht mit Luft in Berührung gelangte Na-Salz löst sich in methylalkoh. KOH schon in der Kälte mit roter Farbe, ist in h., verd. NaOH im Gegensatz zum N-Dihydroanthrachinonanthranolazin unl., geht aber beim Erhitzen unter Luftzutritt allmählich in dieses über. — *Triacetyl-N-dihydroanthrahydrochinonanthranolazin* (?), $C_{34}H_{24}O_6N_2$ oder $C_{34}H_{26}O_6N_2$, braunes Pulver (aus sd. Cumol), F. 240—243°; ll. in Chlf., Eg., Anilin, Chinolin, Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe; Ätherlsg. zeigt grünliche Fluorescenz.

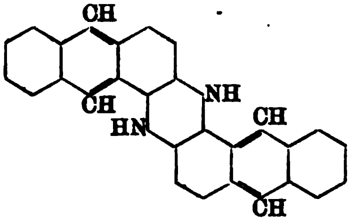
Vff. erwähnen noch, daß, den Literaturangaben entgegen, auch *Anthrachinon* sowohl durch äthyl- als methylalkoh. KOH beim Erhitzen unter B. von *Anthrahydrochinonkalium* reduziert wird; dunkelbraunes, in der Lauge wl. Salz, das, in W. rot löslich, an der Luft Anthrachinon zurückbildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 924—33. 9/3. [26/2.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

R. Scholl, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.* VIII. *Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens.* Während Indanthren bei der Zinkstaubdest. oder durch HJ und P bei 210—220° in das in Pulverform gelbe Anthrazin, $C_{28}H_{16}N_2$, verwandelt wird (vgl. SCHOLL, BERBLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3442; C. **1903**. II. 1278), entsteht bei Verwendung von Zinkstaub und NaOH im wasserstoffgefüllten Raume das rotbraune N-Dihydroanthrazin, $C_{28}H_{18}N_2$. Das Farbverhältnis zwischen Anthrazin und N-Dihydroanthrazin ist ein neues Beispiel für die chromophore Natur der orthochinoiden Bindungen des Anthracens, die durch auxochrome Gruppen, z. B. in den Anthrolen und Anthraminen besonders deutlich in Erscheinung tritt. Vf. bezeichnet N-Dihydroanthrazin und N-Dihydroanthrachinonazin (Indanthren), sowie die bisher dargestellten farbigen Hydroverbb. (vergl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3426; C. **1903**. II. 1276) als *Chromohydroverbb.* und die farblosen, bisher Leukoverbb. genannten Reduktionsprodd. als *Leukohydroverbb.* Endlich gibt Vf. eine Aufstellung der bisher bekannten Reduktionsprodd. des 1,2,2',1'-Anthrachinonazins, $C_{28}H_{12}O_4N_2$.

Experimentelles (mit **H. Berblinger** und **A. Künzel**). Das aus einer Lsg.

von 0,25 g Anthrasin in 25 ccm kons. H_2SO_4 durch Zusatz von 150 ccm Eg. ausgefällte *Anthrasinsulfat*, $C_{28}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$, welches durch Eg. in geringem Betrage dissoziiert wird, bildet braunrote, mkr., prismatische Nadeln u. wird durch sd. W. unter Abscheidung der gelben Base zersetzt. — Werden 0,5 g Anthrasin in 350 g bei 50° mit Pikrinsäure gesättigtem Nitrobenzol durch Erhitzen gelöst, so scheidet sich beim Erkalten *Anthrasinpikrat*, $C_{28}H_{16}N_2[C_6H_2(NO_2)_3(OH)]_2$, aus; rote, plättchenförmige Nadeln, die durch gelindes Erwärmen mit reinem Nitrobenzol oder A. dissoziiert werden. — Wird Anthrasin mit 50 Tln. konz. HNO_3 (D. 1,4) 10 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so erhält man nach starkem Einengen der dunkelroten Lsg. nach Zusatz von W. ein orangegelbes Nitrat, das durch öfteres Behandeln mit sd. W. die bisher noch nicht völlig rein erhaltene nitrophenolartige Base $C_{28}H_{11}O_{14}N_7$ (*Pentanitrotetraoxyanthrasin*) liefert. — Durch konz. HCl bei 200° oder sd. Anilin wird Anthrazin im Gegensatz zum Anthrachinonazin nicht verändert.

Erhitzt man 0,5 g Anthrasin mit 4 g trocknem Br 6 Stdn. im Einschmelzrohre auf 100° und zers. das blauschwarze, leicht hydrolysierbare HBr-Salz mittels verd., wss. NH_3, so resultiert *Octobromanthrasin*, $C_{28}H_8N_2Br_8$; gelb (aus sd. Nitrobenzol). — Werden 4 g aus der Küpe niedergeschlagenes Indanthren mit 1 l 4%ig. NaOH u. und 40 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom am Rückflußkühler 16 Stdn. lang erhitzt, dann abgesaugt, mit W. ausgewaschen u. der getrocknete Rückstand mit Anilin ausgezogen, so scheidet sich aus der erkalteten Lsg. allmählich *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrasin*, $C_{28}H_{18}N_2$ (s. nebenstehende Formel), in roten, metallisch glänzenden, sternförmigen Krystallen aus, die, aus Anilin umgelöst, ein dunkelgrünes Ansehen bei metall. Glanz erhalten. Bei ca. 360° geht die Verb. unter H-Abspaltung in *Anthrasin* über.



Gegen konz. HNO_3 verhält sie sich wie Anthrazin, von konz. H_2SO_4 dagegen wird sie im Gegensatz zum Anthrazin schon in der Kälte dunkelgrün gelöst. Durch Oxydation mittels Chromsäure und darauffolgende Reduktion läßt sich Dihydroanthrazin in analoger Weise wie Anthrasin (vgl. SCHOLL, BERBLINGER, l. c.) über Anthrachinonazin in Indanthren zurückverwandeln. Eine Reduktion des Anthrazins — selbst des amorph gefällten — zu Dihydroanthrazin ließ sich, offenbar wegen der geringen Haftenergie der H im Dihydroderivat (s. vorstehendes Ref.) nicht bewerkstelligen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 933—39. 9/3. [26/2.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

Joseph Klein, *Über die Bromierung des Santonins.* Bei der Einw. von Brom auf eine Eg.-Lsg. von Santonin haben WEDEKIND u. KOCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 429; C. **1905**. I. 747) ein *Santoninhydroperbromid*, $(C_{15}H_{18}O_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, erhalten, während Vf. hierbei vor längerer Zeit eine Verb. gewonnen hat, die er als *Santoninacetatdibromid* auffaßte; im Gegensatz zu dem Hydroperbromid lieferte das Dibromid beim Behandeln mit Anilin ein *Monobromsantonin*. — WEDEKIND u. KOCH haben dann die Richtigkeit der Beobachtungen des Vfs. in Zweifel gezogen und auch die Meinung geäußert, daß die Existenz des Bromsantonins überhaupt fraglich sei. — Bei einer Nachprüfung seiner früheren Angaben konnte Vf. nunmehr feststellen, daß die von ihm seinerzeit veröffentlichten Resultate nur dann erhalten werden, wenn der für die Bromierung des Alkaloids verwendete Eg. etwa 5—10% W. enthält. Ferner ist das „Santonindiacetatdibromid" als ein *Santonindibromid*, $C_{15}H_{18}O_3Br_2$, erkannt worden; im Unterschied zu dem chromsäureroten Hydroperbromid bildet es farblose Krystalle. — Das Monobromsantonin zers. sich bei

ungefähr 165°, nicht, wie früher angegeben, bei 149—151°. — *Santonin*, dessen Dibromid und Monobromprod. unterscheiden sich durch folgende *Farbenrk.*: Löst man etwa 0,01 g dieser Substanzen in 1 ccm konz. H_2SO_4, gibt dann die gleiche Menge W. und zu der noch h. Fl. einen Tropfen $FeCl_3$-Lsg. hinzu, so färbt sich die santoninhaltige Fl. violett, während bei dem Dibromderivat eine ähnliche, jedoch rasch vorübergehende Färbung auftritt, die Fl. im übrigen aber mehr gelbrot und getrübt erscheint. Monobromsantonin zeigt die Rk. nicht; dagegen erhält man sie mit den Krystallen, die beim Kochen des Prod. mit NaOH zurückbleiben. Das gleiche Verhalten wie Santonin zeigen das aus dem Dibromid durch Alkalien regenerierte Alkaloid, ferner das *Desmotroposantonin*, die *Oxysantogenensäure*, $C_{15}H_{20}O_4$ (= *santonige Säure*, $C_{15}H_{20}O_3$), und das beim Erhitzen aus dieser entstehende *Anhydrid*, nicht aber die *Santonsäure*, das *Santogendilacton* (= *Santonon*), der durch Dest. aus diesem entstehende *KW-stoff* $(C_{14}H_{18})_x$, die *Dioxysantogenensäure*, das *Santoninphenylhydrazon*, das *Santoninoxim*, sowie seine Acetyl- und Benzoylverb. — Vf. verwendet diese Beobachtungen zu einer Diskussion der für das Santonin vorgeschlagenen Konstitutionsformeln u. spricht sich gegen die u. a. auch von WEDEKIND verteidigte CANNIZZAROsche Formel aus. — Die oben erwähnte Dioxysantogenensäure ist möglicherweise ein *Hydrat des Santopinakons*, dessen intermediäre Entstehung bei der Reduktion des Santonins mit Zinkstaub u. Essigsäure von GRASSI-CRISTALDI angenommen worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 939—42. 9/3. [23/2.] Mannheim.) STELZNER.

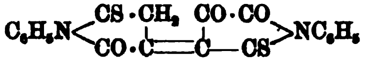
G. Plancher u. U. Ponti, ***Einwirkung von Chloroform auf das α-Methylindol und einige Pyrrole*** (vgl. PLANCHER u. CARRASCO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 704; II. 31; C. **1905**. II. 631. 676). Bei Einw. von Chlf. und Natriumäthylat auf Methylketol in der von MAGNANINI (Gaz. chim. ital. **17**. 246) angegebenen Weise, indem zu 3 g Na in 150 g A. 13 g Methylketol u. dann 15 g Chlf. gebracht wurden, erhielten Vff. den *Aldehyd des Methylketols*, $C_{10}H_9ON$, der Formel $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CHO)\\NH\end{matrix}\right>CCH_3$, farblose Nädelchen (aus Essigester), an der Luft sich leicht rosa färbend und in würfelartige Kryställchen (dimorphe oder tautomere Form?) übergehend, unl. in verd. Säuren, F. 198°; liefert beim Kochen mit verd. H_2SO_4 eine zunächst gelbe, dann rote Färbung, und aus der Lsg. scheiden sich rote Kryställchen ab. Die Lsg. in konz. KOH gibt mit Fichtenspan und HCl eine Rotfärbung. Der Aldehyd liefert in alkoh. Lsg. mit Pikrinsäure ein gelbes *Pikrat*, gegen 181° sich zers., zl. in sd., swl. in k. A., mit p-Nitrophenylhydrazinlsg. bei Zusatz einiger Tropfen Eg. ein *Nitrophenylhydrazon*, rote, grün reflektierende Krystalle, F. bei raschem Erhitzen 273°, und mit Semicarbazidchlorhydrat bei Zusatz von Kaliumacetat und bei 2-tägigem Stehen im Ofen bei 40° das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{12}ON_4$, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 224° unter Zers. Nach der Methode von DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 352) bildet der Aldehyd die entsprechende *β-Naphthocinchoninsäure*, F. etwa 270°. Jedoch zeigt der Aldehyd nicht die Aldehydrk. von ANGELI (vgl. ANGELI u. ANGELICO, Gaz. chim. ital. **30**. I. 593; C. **1900**. II. 362). In schwach alkal. Lsg. lieferte der Aldehyd bei etwa 60° mit der berechneten Menge $KMnO_4$ statt der erwarteten Methylindolcarbonsäure die *Acetylanthranilsäure*, F. 214 bis 215°. Bei der oben angegebenen Methode werden neben dem Aldehyd größere Mengen Chlorchinaldin erhalten, so daß zur Darst. des Aldehyds die von ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2515; C. **1906**. II. 683) für den β-Indolaldehyd angegebene Methode vorzuziehen ist. In diesem Falle erhielt man aus 22 g Methylketol in 95%ig. A. durch überschüssiges Chlf. und wss. alkoh. KOH etwa 16 g Aldehyd neben nur geringen Mengen *β-Chlorchinaldin*, welch' letzteres durch das

Pikrat, F. 223°, identifiziert wurde. — Aus dem *Skatol* erhielten Vff. sowohl nach der Methode von MAGNANINI, wie nach der von ELLINGER immer nur das *β-Chlor-γ-methylchinolin*, dagegen aus *α,α-Dimethylpyrrol* und *Methylphenylpyrrol* die entsprechenden Aldehyde, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**. I. 130—35. 20/1. Palermo. Chem. Pharm. Univ.-Lab.)

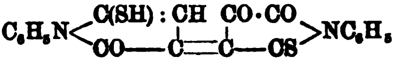
ROTH-Cöthen.

Siegfried Ruhemann, *Dithioxanthoxalanil*. (Vorläufige Mitteilung.) Thioacetanilid reagiert mit Oxalsäureäthylester bei Ggw. von Natriumäthylat unter B. einer ähnlichen Verb., wie sie früher (J. Chem. Soc. London **89**. 1236; C. **1906**. II. 1117) aus Acetanilid u. dessen Homologen erhalten worden ist. — *Dithioxanthoxalanil* (I.) bildet braune Nadeln, welche sich bei ca. 235° zers. Unterscheidet sich von Xanthoxalanil durch seine größere Beständigkeit gegen KOH. Löslich in Alkali oder Soda beim Erwärmen unter Umlagerung in das *Tautomere* (II.). Dies

I.

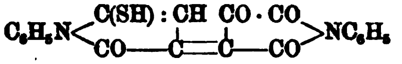


II.

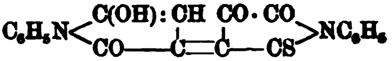


krystallisiert aus A. in roten Nadeln, die sich bei 195° zers. und in k. Sodalsg. l. sind. Beim Kochen mit 10—15%ig. Kalilauge wird ein Atom Schwefel als H_2S abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt. Hierbei entsteht *Thioxanthoxalanil* von der Konstitution III. oder IV. Orangefarbige Platten aus A. Zers. sich bei 216

III.



IV.



bis 218°, l. in Sodalsg. Zers. sich beim Kochen mit starker Kalilauge unter B. von Oxalsäure u. Anilin. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 324. 4/1.) POSNER.

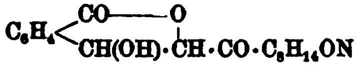
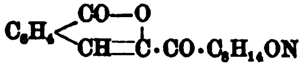
Thomas Constantine Beck u. **William Jackson Pope**, *Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in seine optisch-aktiven Komponenten*. Zur Spaltung des äußerlich kompensierten *Tetrahydro-p-toluchinaldins* erwies sich die *d-α,β-Bromcamphersulfosäure* von ARMSTRONG und LOWRY als geeignet. Behandelt man zwei Äquivalente d,l-Tetrahydro-p-toluchinaldinchlorhydrat mit einem Äquivalente des Ammoniumsalzes der genannten S. unter geeigneten Bedingungen, so scheidet sich fast quantitativ d-Tetrahydro-p-toluchinaldin-d-α,β-bromcamphersulfonat ab. Das Salz hat die Drehung $[M]_D$ +445° in wss. Lsg. Behandelt man die in der Mutterlauge verbliebene Base mit der *d-Bromcamphersulfosäure* von KIPPING u. POPE, so kann man fast die ganze l-Base in reinem Zustande abscheiden. Die Vff. haben dann das molekulare Drehungsvermögen einiger Salze der optisch-aktiven Basen bestimmt und finden dasselbe in Übereinstimmung mit den früheren Schlußfolgerungen über die Drehung von Salzen stark optisch-aktiver Basen mit starken Säuren. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 15. 30/1.) POSNER.

Hooper Albert Dickinson Jowett u. **Frank Lee Pyman**, *Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei den Tropeinen*. Die Vff. besprechen LADENBURGs Regel, nach der ein Tropein, um mydriatische Wrkg. zu besitzen, einen Benzoylring und ein aliphatisches Hydroxyl in der Seitenkette besitzen muß, welche die Carboxylgruppe enthält. In einer kürzlich (J. Chem. Soc. London **89**. 357; C. **1906**. I. 1617) erschienenen Arbeit haben JOWETT und HANN gezeigt, daß Terebyl- u. Phthalidcarboxyltropeine, welche Lactone sind und kein aliphatisches Hydroxyl enthalten, nichtsdestoweniger deutliche Pupillenerweiterung

hervorbringen und ihre physiologische Wirksamkeit verlieren, wenn sie in die entsprechenden Oxysäuren übergeführt werden. Die Vff. haben jetzt das *Lacton* des *o-Carboxyphenylglycetyltropeins* dargestellt, in der Erwartung, daß dasselbe stark physiologisch wirksam sein würde, da es nicht nur ein Lacton ist, sondern auch LADENBURGs Regel entspricht, ferner *Isocumarincarboxyltropein* und gewisse Alkylbromide diese Tropeine und des Homatropins. Die physiologische Prüfung zeigt, daß diese Tropeine nur schwach mydriatisch sind, u. daß ihre physiologische Wirksamkeit verloren geht, wenn man sie in die entsprechenden Oxysäuren überführt. Die Vff. schließen, daß LADENBURGs Regel sich nicht aufrecht erhalten läßt, daß aber der Unterschied in der Aktivität zwischen einem Lacton und der zugehörigen Oxysäure von physiologischer Bedeutung ist.

Experimenteller Teil. *Lacton des o-Carboxylphenylglyceryltropeins*, $C_{18}H_{21}O_5N$ (I.) entsteht, wenn man durch eine Tropeinlsg., die mit o-Carboxylphenylglycerinsäurelacton neutralisiert ist, bei 120—125° 2—3 Stdn. HCl leitet. Die Base wird durch NH_3 gefällt. Rosetten farbloser Krystalle aus A., F. 172—173°, unl. in W., zwl. in A. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}O_5N,HCl$. Undeutliche Krystalle aus A., F. 228—229°. Zers. bei 235°, sll. in W., swl. in A. — Bromhydrat, $C_{18}H_{21}O_5N,HBr,H_2O$. Rosetten aus A., F. 212—213° sll. in W., swl. in A. Jodhydrat, $C_{18}H_{21}O_5N,HJ$. Mkr. Prismen aus A., F. 204—205°, sll. in W., wl. in A. — Nitrat, $C_{18}H_{21}O_5N,HNO_3$. Nadeln aus A., F. 174—175°, sll. in W., swl. in A. Zers. sich bei 130° unter B. von Isocumarincarboxyltropeinnitrat. — Chloroaurat, $C_{18}H_{21}O_5N,HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus W., F. 215—216°, wl. in A., zwl. in h. W. — Chloroplatinat, $(C_{18}H_{21}O_5N)_2,H_2PtCl_6,2H_2O$. Gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure. F. 193 bis 194° unter Zers. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus h. W., F. 218—220°. — *Brommethylat*, $C_{18}H_{21}O_5N,CH_3Br$. Aus der Base und Brommethyl in A. in der Kälte. Nadeln aus A., F. 257—258°, ll. in W., swl. in A.

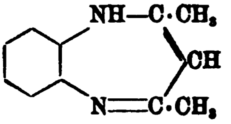
Isocumarincarboxyltropein, $C_{18}H_{19}O_4N$ (II.). Entsteht, wenn man das Lacton

I.  II. 

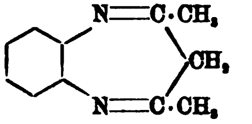
des o-Carboxylphenylglyceryltropeins auf 120—125° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Farblose Blättchen aus A., F. 179—180°, wl. in W., Ä. und A. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}O_4N,HCl$. Nadeln aus A., F. 287—288° unter Zers., ll. in W., wl. in A. — Bromhydrat, $(C_{18}H_{19}O_4N,HBr)_2H_2O$. Nadeln aus A., F. 252 bis 253° unter Zers., ll. in W., swl. in Alkohol. — Jodhydrat, $C_{18}H_{19}O_4N,HJ,H_2O$. Schuppen vom F. 280—281°, wl. in W und Alkohol. — Nitrat, $(C_{18}H_{20}O_7N_2)_2H_2O$. F. 228—229° unter Zers., ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Chloroaurat, $C_{18}H_{19}O_4N,HAuCl_4$. Undeutliche gelbe Krystalle aus A., F. 254—256° unter Zers., swl. in W. u. A. — Chloroplatinat, $(C_{18}H_{19}O_4N)_2H_2PtCl_6,H_2O$. Gelber, amorpher Nd. aus verd. HCl, F. 264—265° unter Zers., swl. in W. u. A. — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. 265° unter Zers. — *Brommethylat*, $C_{18}H_{19}O_4N,CH_3Br$. Nadeln aus A., ll. in W., wl. in A. — *Homatropinbromäthylat*, $C_{16}H_{21}O_3N,C_2H_5Br$. Beim Erhitzen von Homatropin mit überschüssigem Bromäthyl auf 100°. Krystalle aus A., F. 209—210°, ll. in W., swl. in A., unl. in Ä. — *Homatropinbrommethylat*, $C_{16}H_{21}O_3N,CH_3Br$. Krystalle aus A., F. 192—196°, sll. in W., swl. in A. — *Homatropinmethylsulfat*, $(C_{16}H_{21}O_3N)_2(CH_3)_2SO_4$. Beim Erhitzen von Homatropin in A. mit Dimethylsulfat auf 100°. Krystalle aus A., F. 172—174°, ll. in W., swl. in A. — *Homatropinmethylnitrat*, $C_{16}H_{21}O_3N,CH_3NO_3$. Aus Silbernitrat in W. u. Homatropinbrommethylat. Krystalle aus A., F. 134—135°. — *Tropinmethylnitrat*, $C_8H_{15}ON,CH_3NO_3$. Aus Homatropin in Methylalkohol beim Erhitzen mit Methylnitrat auf 100°. Würfel aus A., F. über 300°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 317. 4/1.; J. Chem. Soc. London **91**. 92—98. Jan. Dartford, Kent: The Wellcome Chem. Works.) POSNER.

Johannes Thiele und **Gerhard Steimmig**, *Über siebengliedrige Ringe aus β-Diketonen und o-Diaminen.* Bringt man *Acetylaceton* mit o-Diaminen in saurer Lsg. zusammen, so entsteht schon in der Kälte momentan eine intensiv violette Färbung, die als charakteristische Rk. für die Komponenten gelten darf; ganz ähnlich, doch schwieriger reagieren *Benzoylaceton* u. *Dibenzoylmethan.* — Die aus Acetylaceton und *o-Phenylendiamin* entstehende *Base* hat die Zus. $C_{11}H_{12}N_2$ und wahrscheinlich eine der Formeln I. oder II., welche einen 7-Ring enthalten u. die leichte Spaltbarkeit der Verb. gut erklären. — Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, gewinnt man durch Lösen von $C_6H_4(NH_2)_2{}^{1,2}$ in A. + Eg. bei nur sehr gelinder Wärme und Eintragen von Acetylaceton; verd. man dann nach einigen Minuten mit W. + etwas Eis und fügt rauchende HCl hinzu, so scheidet es sich nahezu quantitativ in fast schwarzen Nädelchen aus. Zur Reinigung löst man letztere im 12-fachen Gewicht W. von 50° und kühlt rasch ab oder, besser, gibt konz. HCl hinzu. Das Salz ist mit intensiv violetter Farbe in W. sll.; beim Erhitzen mit W. spaltet es sich rasch unter B. von *Methylbenzimidazol* und *Aceton*, mit Phenylhydrazin entstehen bereits in der Kälte o-Diaminsalz und *Methylphenylpyrazol.* In rauchender HCl und konz. H_2SO_4 l. sich das Salz farblos, beim Verdünnen mit W. tritt aber die violette Farbe wieder hervor. Suspendiert man es in rauchender HCl u. leitet unter Kühlung HCl ein, so verwandelt es sich in ein weißes, offenbar 2 Mol. HCl enthaltendes Chlorhydrat, welches aber schon beim Abfiltrieren wieder violett wird. — Beim Eingießen einer Lsg. des violetten Salzes in NaOH fällt die *freie Base*, $C_{11}H_{12}N_2$, krystallinisch aus, die viel beständiger ist als ihr Chlorhydrat u. sich aus A. in Blättchen vom F. 131—132° ausscheidet. — Mit SS. bildet die Base sofort wieder violette Salze. — Vff. nehmen an, daß diese Salze und die Base selbst sich bezüglich ihrer Konstitution im Sinne der beiden obigen Formeln unterscheiden, womit auch übereinstimmen würde, daß man beim Zerlegen der violetten Salze mit NH_3 zunächst eine halbfeste dunkle Base gewinnt, die sich nur allmählich in die farblose Verb. umwandelt.

I.



II.



Das *Chlorhydrat aus o-Phenylendiamin und Benzoylaceton* hat die Zus. $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$ u. besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Derivat des Acetylacetons; beim Kochen seiner Lsg. liefert es *Methylbenzimidazol* und *Acetophenon*, neben *Phenylbenzimidazol* und *Aceton.* — Die wiederum farblose *Base*, $C_{16}H_{14}N_2$, schm. bei 87—88°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 955—57. 9/3. [27/2.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

O. Bütschli, *Über die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Lösung von kohlensaurem Kali auf kohlensauren Kalk, sowie über zwei dabei entstehende Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk.* Vf. hat (Ztschr. f. wissensch. Zoologie **69**. 235—86) folgende Beobachtungen an *Kiesel- und Kalknadeln von Spongien* mitgeteilt: Die Kieselnadeln bestehen aus sog. amorpher, den Opalen u. künstlichen Kieselgallerten entsprechender Kieselsäure. Namentlich durch Glühen läßt sich eine feinwabige Mikrostruktur nachweisen, organische Substanz ist nur spärlich vorhanden. Die festen u. spröden Achsenfäden ergaben nach Isolierung mit HF Rkk., welche auf Eiweißnatur hindeuten. In den Kalkspicula ließ sich ein Achsenfaden nicht nachweisen, ebensowenig eine organische Scheide.

Bei Behandlung mit 35%iger Kalilauge trat Auflösung ein, es blieb eine dünne, sehr feinwabige, einschichtig strukturierte Scheide von der ehemaligen Spiculaform zurück, die aller Wahrscheinlichkeit nach nicht aus organischer Substanz besteht. Gleichzeitig scheiden sich sechsseitige Täfelchen ab, die ein Doppelsalz von $CaCO_3$ u. K_2CO_3 darzustellen scheinen. Dasselbe wird durch W. sofort zersetzt, worauf sich Kügelchen u. Rhomboeder von Kalkspat bilden. — Gegen diese Beobachtungen erhoben MAAS (Verh. d. Dtsch. Zool. Ges. **1904**. 190—98) u. WEINSCHENK (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 581—88; C. **1905**. II. 1688) Einwände, indem sie die sechsseitigen Täfelchen als K_2CO_3 deuteten u. die Nadeln als aus Kalkspatrhomboederchen, durchflochten u. zusammengehalten von organischer Substanz, bestehend hinstellten. Hiergegen verteidigte sich Vf. kurz (Zentr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 12; C. **1906**. I. 588) und gibt in der vorliegenden Abhandlung ausführlichen Bericht über seine neueren, bereits vor WEINSCHENKs Arbeit angestellten Verss. Von denselben sei hier folgendes wiedergegeben: Zu konz. Kaliumcarbonatlsg. (am besten mit etwas festem Carbonat) bringt man allmählich Kalkwasser, dann scheidet sich ein Doppelsalz *A* ab, das durch vorsichtigen W.-Zusatz von etwaigem K_2CO_3 gereinigt werden kann. Breitet man in einer Schale mit kalt konz. Lsg. von K_2CO_3 die Gallerte von $CaCO_3$ aus, so ist letzterer schon nach wenigen Stunden in das Doppelsalz *A* übergeführt. Wurde wenig Calciumoxydhydrat mit K_2CO_3 zusammengerührt, so bildeten sich spindelförmige Krystalle eines zweiten Doppelsalzes *B*. Letzteres entsteht gleichfalls, wenn man kohlensaures Calcium mit völlig konz. Lsg. von K_2CO_3 bei 40—60° behandelt (hexagonale, etwas ausgebauchte Säulen). Bei Behandlung des aus $CaCO_3$-Gallerte u. konz. K_2CO_3-Lsg. erhaltenen krystallinen Carbonates mit gleichen Teilen der konz. Lsg. von K_2CO_3 u. 35%iger KOH entstanden hexagonale Täfelchen des Salzes *A* u. spitze Rhomboeder von *B*, die beide in W. unter Abscheidung von $CaCO_3$-Kügelchen zersetzbar sind. Das Doppelsalz *A* ist stark doppeltbrechend, optisch negativ u. bildet hexagonale Täfelchen, Säulchen, Zwillinge, kreisrunde Scheibchen etc., die Analyse führt auf die Formel $2CaCO_3 + 3K_2CO_3 + 6H_2O$. Das Doppelsalz *B* bildet schöne, spitze Rhomboeder, ist stark doppeltbrechend, optisch einachsig negativ, seine Zus. ist $CaCO_3 + K_2CO_3$. MAAS gegenüber wird betont, daß kein krystallines Hydrat von K_2CO_3 existiert, das sich mit dem Doppelsalz *A* vergleichen ließe. Den von WEINSCHENK erhobenen, oben zitierten Einwürfen gegenüber verhält sich Vf. völlig ablehnend, nur HOFMANN gibt er recht, welcher auf WEINSCHENKs Veranlassung die bei Behandlung von kohlensaurem Kalk mit 35%iger Kalilauge entstehenden hexagonalen Täfelchen untersuchte u. als Calciumoxydhydrat $Ca(HO_2)$ erkannte, während er selbst sie für das Doppelsalz *A* hielt. (Verh. des naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg [2] **8**. 277 bis 330. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

O. Bütschli, *Über die chemische Natur der Skelettsubstanz der Acantharia.* SCHEWIAKOW hat (Mémoires de l'Acad. St. Pétersbourg [8] **12**) zu beweisen versucht, daß das Skelett der oben genannten Radiolarien wesentlich aus W.-haltigem Tonerdesilicat besteht. Die Nachprüfung am Material der deutschen Südpolarexpedition u. aus Neapel ließ zunächst schon bei einem Exemplar von Podactinelius mit 12%iger HCl und Chlorbarium den Schwefelsäurenachweis gelingen. Ferner konnte das Doppelsalz von kohlensaurem Kali u. kohlensaurem Calcium (siehe vorstehendes Referat) nicht dargestellt, also letzteres nicht nachgewiesen werden, dagegen gelang die Flammenrk. auf Strontium, sowie der Nachweis beträchtlicher D., so daß die Skelettsubstanz sicher aus *Strontiumsulfat* besteht. Auf die Ähnlichkeit der großen Krystalle im Zentralkapselprotoplasma von Collosphaera Huxleyi mit Cölestin hat, wie Vf. hervorhebt, JOH. MÜLLER schon 1859 hingewiesen. (Zoolog. Anzeiger **30**. 784—89. 30/10. 1906. Heidelberg. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Carl Th. Mörner, *Zur Kenntnis der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts. I. Mitteilung.* Unters. der organischen Gerüstsubstanz der *Gorgonaceen* (Hornkorallen) ergab, in Übereinstimmung mit früheren Angaben J als regelmäßigen Bestandteil. Der beobachtete Gehalt war in verschiedenen Fällen 0,05 bis 6,92%. Am J-reichsten ist *Gorgonia verrucosa* nebst nahestehenden Arten. Im Gegensatz zu den negativen Befunden der früheren Untersucher hat sich auch Brom als ein konstanter Bestandteil, in den Mengen von 0,23—4,2%, erwiesen. Besonders reich sind die Arten der Gattungen Primnoa, Eunicea, Plexaura. Der Cl-Gehalt war durchgehends sehr gering, einige Zehntel-%. Alle die erwähnten Haloide sind organisch gebunden in der Gerüstsubstanz des Skeletts (Gorgonin) vorhanden. Der Totalgehalt von J + Br, resp. die Verteilung zwischen denselben muß nach den Unterss. als eine Arteigenschaft, bezw. ein Zeichen morphologischer Verwandtschaft betrachtet werden. Einfluß des Klimas, des Gehaltes des Meerwassers an den Halogenen auf den Haloidgehalt der Gerüstsubstanz, ferner ein Unterschied im Haloidgehalt zwischen älteren und jüngeren Skelettpartien konnte nicht festgestellt werden. Der S-Gehalt ist niedrig, ca. 1%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 33—63. 16/3. [28/1.] Upsala.) Rona.

Victor Henri, *Koagulation des Kautschuksaftes und die elastischen Eigenschaften des reinen Kautschuks.* Saft von *Hevea Brasiliensis* wurde durch Dialyse von den Krystalloiden befreit; die elektrische Leitfähigkeit betrug $5 \cdot 10^{-6}$ nach der Dialyse (die des angewandten W. $2 \cdot 10^{-6}$), vor der Dialyse $3300 \cdot 10^{-6}$. Im elektrischen Felde wandern die suspendierten Teile der Emulsion nach der Anode, sind also negativ geladen; dementsprechend werden sie durch positive Ionen ausgeflockt. Die Struktur des Koagulums wechselt je nach der Natur und der Konzentration des koagulierenden Agens. Ein schwach koagulierendes Mittel veranlaßt einen flockigen Nd., ein energisches, im Gegenteil, die B. eines elastischen Kuchens von retikulärer Struktur. Die elastischen Eigenschaften des Kautschuks, den man bei der Koagulation eines und desselben Saftes erhält, variieren sehr je nach dem angewandten koagulierenden Mittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 431—33. [25/2.*].) Rona.

M. Henze, *Zur Kenntnis der jodbindenden Gruppe der natürlich vorkommenden Jodeiweißkörper. Die Konstitution der Jodgorgosäure.* Vf. weist nach, daß das *inaktive Dijodtyrosin* mit *Jodgorgosäure* identisch ist. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der Jodgorgosäure diente das durch ca. 36-stünd. Kochen von Hornspänen mit Barytwasser gewonnene Tyrosin. Zur Jodierung wurden 3 g Tyrosin in ca. 50 ccm W., das 2 g KOH enthielt, gel., hierauf ca. 7 g Jod in KJ-Lsg. langsam unter sehr kräftigem Umschütteln zugetropft bis zur deutlichen Jodfärbung. Gegen Ende der Rk. beginnt das Jodierungsprod. sich als sandiges Pulver auszuscheiden; Ausbeute aus 3 g Tyrosin ca. 3,5 g, aus 4 g ca. 6,3 g. Es wird zunächst in verd. alkoh. NH_3 gel., scheidet sich beim Verdunsten des NH_3 in fast weißer, feinkrystallinischer Form (u. Mk.: Lanzett- oder Wetzsteinformen) aus. Zur weiteren Reinigung löst man in h. wss. NH_3 u. fällt mit h. Essigsäure. Zuletzt aus h. W. umkrystallisiert; fällt aus W. in mkr. glasglänzenden, rechteckigen, flachen Säulchen. — Ist swl. in h. W. und kann damit — im Gegensatz zu dem 2-Dijodtyrosin — lange gekocht werden, ohne daß eine J-Abspaltung zu beobachten wäre. Zus. $C_9H_9O_3NJ_2$. — Das inaktive Jodtyrosin schm. wie die Jodgorgosäure wenig unterhalb 200° unscharf unter Zers. Gibt keine Millonsche Rk. und geht beim Erwärmen mit HJ in Tyrosin über. r-Dijodtyrosin (und Jodgorgosäure) sind durch Phosphorwolframsäure fällbar. Der Nd. ist erst hellgelb und flockig, dann schmierig gelbrot und wird unter W. wieder fest. Durch Zerlegung mit Baryt wird daraus wieder unveränderte Jodgorgosäure abgeschieden. Ag-, Cu- und Pb-Salze fällen die Verb.

gleichfalls. Ein aus Jodgorgosäure unter NH_3-Zusatz dargestelltes Ag-Salz gab auf ein Disilbersalz stimmende Zahlen. — Beim *l-Dijodtyrosin* ist es zweckmäßig, wegen der Zers. in h. W. die Verb. in w., mit NH_3 versetzten W. zu lösen u. hieraus mit Essigsäure zu fällen. — Kocht man etwas l. Dijodtyrosin mit verd. A., so beobachtet man ein Aufquellen der Krystalle. Kocht man unter vorsichtiger Zufügung von etwas W. weiter, so erhält man schließlich eine schwach gelbliche Lsg., die beim Erkalten vollständig zu einer absolut klaren, durchsichtigen Gallerte gesteht. Erst nach Monaten beobachtet man eine sehr langsam fortschreitende Krystallbildung in der Gallerte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 64—70. 16/3. [28/1.] Neapel. Chem.-phys. Lab. d. zoolog. Station.) RONA.

Julius Stoklasa, Adolf Ernest und **Karl Chocensky**, *Über die glykolytischen Enzyme im Pflanzenorganismus.* Als Nachtrag zu ihrer früheren Mitteilung (S. 828) geben Vff. an, daß sie glykolytische Enzyme aus Gersten-, Erbsen- und Lupinenkeimlingen isoliert haben. Die gewonnenen Enzyme enthielten ein Gemisch von Zymase und Lactacidase. Aus den analytischen Daten geht hervor, daß durch die Enzyme Zymase Milchsäurebildung und durch die Lactacidase A. und CO_2-Bildung hervorgerufen wurde, und zwar ohne jede Bakterienwrkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 156—57. 16/3. [31/1.] Prag. Chem.-phys. Versuchsstation an der K. K. böhm. techn. Hochschule.) RONA.

Heinrich Fincke, *Gehalt des Pfeffers und Kakaos an Cellulose, Lignin und Cutin.* Vf. prüfte nach dem von KÖNIG in Gemeinschaft mit F. MURDFIELD u. A. FÜRSTENBERG (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **12**. 385; C. **1906**. II. 1528) angegebene Verf. zur Best. der Reincellulose, des Lignins u. des Cutins der Rohfaser, ob bei Kakao und Pfeffer, bei denen die Schalen mitunter zu unerlaubten Beimengungen benutzt werden, zwischen Schale u. Samenkern hinsichtlich des Lignin- u. Cutingehaltes ein Unterschied bestehe, der vielleicht zur Feststellung der Beimengungen von Schalen dienen könne, konnte aber keine wesentlichen Unterschiede finden. Bemerkenswert ist, daß das, was gewöhnlich als Rohfaser gewogen wird, selbst im Höchstfalle noch nicht zur Hälfte aus Cellulose besteht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **13**. 265—66. 1/3. Münster i. W.) DITTRICH.

P. Carles, *Das Fluor in den Molluskenschalen.* Schalen von frischen Austern aus Arcachon enthalten 0,012% Fluor (d. h. 10 mal mehr als Meerwasser). Schalen von Miesmuschel von demselben Bassin 0,012%. In den fossilen Schalen der Austern von Sainte-Croix-du-Mont waren 0,015% vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 437—38. [25/2.*].) RONA.

Felix Reach, *Über das Vorkommen von Äthylalkohol und Äthylester im Tierkörper.* Der Tierkörper enthält neben geringen Mengen freien *Alkohols* auch geringe Mengen *Äthylester.* Vf. wandte bei seinen Unterss. das Jodidverf. von ZEISEL und FANTO (vergl. STRITAR, S. 374) an. Als den maximalen Gehalt für freien A. fand Vf. bei frischem Kaninchenfleisch 0,0017%; bei nicht frischem Fleisch war der A.-Gehalt 0,016%. — Das Gehirn enthält neben relativ hohen Werten von Äthylester auch mehr freien A. als die Muskulatur (0,001—0,003%). (Biochem. Ztschr. **3**. 326—34. 22/2. [7/1.] Wien. Physiolog. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) RONA.

A. Erlandsen, *Untersuchungen über die lecithinartigen Substanzen des Myocardiums und der quergestreiften Muskeln.* Zur Best. der lecithinartigen Substanzen des Herzmuskels (von Ochsen) wurde das fein zerkleinerte Material zwecks Trocknung

in dünnen Schichten auf große Glasplatten ausgebreitet u. ein kräftiger Luftstrom hinübergeleitet. Das vollständig getrocknete u. pulverisierte Organ wird hiernach einer primären vollständigen Ätherextraktion und einer sekundären vollständigen Alkoholextraktion unterworfen. Vf. konnte eine Reihe verschiedener komplexer, organischer Verbb. aus dem Herzmuskel isolieren, die das Gemeinsame haben, daß sie Glycerinphosphorsäure in (wahrscheinlich ätherartiger) Verb. mit einer oder mehreren basischen Radikalen und einem oder mehreren Fettsäureradikalen enthalten. Die meisten sind in Ä. l. und bilden mit W. eine Art kolloidale Lsg. In Übereinstimmung mit Thudichum nennt Vf. sie „*Phosphatide*", während die Bezeichnung „Lecithin" nur auf eine bestimmte, näher charakterisierte Gruppe innerhalb der Klasse der Phosphatide anzuwenden ist. Eine Einteilung der Phosphatide auf Grund der Variation der substituierten Fettsäureradikale ist zu verlassen und durch die mehr rationelle, die das Verhältnis N : P als Basis nimmt, zu ersetzen. Demnach muß man unterscheiden: 1. Monoamino-Monophosphatide (N : P = 1 : 1), 2. Monoamino-Diphosphatide (N : P = 1 : 2), 3. Diamino-Monophosphatide (N : P = 2 : 1), 4. Diamino-Diphosphatide (N : P = 2 : 2). Die Diaminophosphatide lassen sich, wenigstens in den vom Vf. untersuchten Organen nicht direkt mit Ä. extrahieren und sind demnach auf eine festere Art gebunden als die Monoaminophosphatide. — Die zu den Monoamino-Monophosphatiden gehörende Lecithin-Kephalingruppe ist die verbreitetste im Organismus. Das im Ochsenherz vorkommende Lecithin hat dieselben Eigenschaften und gibt dieselben Spaltprodd., die gewöhnlich dem „Lecithin" beigemessen werden. Zus. $C_{43}H_{80}NPO_9$. Die zwei Fettsäureradikale im Lecithinmolekül sind so wasserstoffarm, daß sie jedenfalls teilweise der Linol- oder Linolensäurereihe angehören. — Als Repräsentant der Monoamino-Diphosphatide konnte Vf. aus der in Aceton u. in w. A. unl. Fraktion das *Cuorin* isolieren. Es enthält zwei, jedenfalls zum Teil an Glycerin gebundene Phosphorsäureradikale, ferner drei Fettsäureradikale wasserstoffarmer Säuren und ein nicht mit Cholin identisches, alkaloidartiges, basisches Radikal. Zus. $C_{71}H_{125}NP_2O_{21}$. Geht mit Metallsalzen wl. Verbb. ein. Ist in A., Methylalkohol, Aceton unl., ll. in Ä., Chlf., PAe., Schwefelkohlenstoff, schwerer in Bzl. Bei höherer Temperatur l. in Essigester, Eg., Amylalkohol. Bildet eine gelbbraune, transparente, fast geruchlose Substanz, nach dem Trocknen von harter, fast harziger Konsistenz; ist sehr hygroskopisch. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit braungelber Farbe; diese Lsg. gibt bei Zusatz einer 10%igen Zuckerlsg. die Pettenkofersche Rk. Beim Erwärmen im Kapillarrohr wird das Cuorin bei ca. 80° vollständig durchsichtig, bei 115—120° wird es dünnflüssig, färbt sich dunkler u. beginnt zu schäumen. Die Verb. zeichnet sich durch eine hervorragende Autoxydabilität aus, welche eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften hervorruft. — Die Diaminomonophosphatide werden erst nach Behandlung des pulverisierten Gewebes mit A., wobei die Albuminstoffe koagulieren, aus ihren Verbb. frei gemacht und sind hierauf in Ä. l. — Das Diaminophosphatid des Herzens verbindet sich mit 2 Mol. $CdCl_2$ und besitzt die Zus. $C_{40}H_{75}N_2PO_{12}, 2CdCl_2$. Diese Verb. enthält nur ein Fettsäure- u. zwei basische Radikale. Die organische Säure (Zus. $C_{22}H_{20}O_4$) enthält bedeutend mehr O als die aus den Monoaminophosphatiden gewonnenen; die Basen sind jedenfalls teilweise verschieden von Cholin. — Vertreter der Gruppe der Diaminophosphatide konnte Vf. in den von ihm untersuchten Geweben nicht auffinden. — Die Unters. der quergestreiften Muskeln (vom Ochsen) ergab, daß diese bedeutend kleinere Mengen Phosphatide als das Ochsenherz enthalten. Auch hier wurden aus dem Ätherextrakt nur Monoaminophosphatide, aus dem Alkoholextrakt wesentlich Diaminophosphatide erhalten. Das erhaltene Monophosphatid war mit dem aus dem Herzen dargestellten identisch, während der bedeutende Gehalt an Cuorin vorläufig als etwas dem Herzen eigentümliches zu betrachten ist. — Was die quantitative Phos-

phatidbestimmungsmethode anlangt, so ist die HOPPE-SEYLERsche Berechnungsweise, wie auch die von KOCH und WOODS angegebene nicht als geeignet zu betrachten; auch durch Chlorcadmiumfällung läßt sich dieses Ziel nicht erreichen. Bezüglich der vielen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 71—155. 16/3. [28/1.] Kopenhagen. Pharmakol. Inst. der Univ.)

RONA.

Karl Mays, *Zur Frage der Enzyme des Pankreas.* Vf. hält seine Kritik (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 124; C. 1906. II. 1711) an der Arbeit von VERNON (Journ. of Physiology 30. 330; C. 1904. I. 390) trotz Einwände von VERNON (vgl. S. 649) aufrecht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 182—84. 16/3. [29/1.].) RONA.

D. Lawrow, *Über die Wirkung des Pepsins, resp. Labferments auf kons. Lösungen der Produkte der peptischen Verdauung der Eiweißkörper (Reaktion von A. Danilewski).* Vf. studierte eingehend die zuerst von DANILEWSKI beobachteten Ndd. in peptischen und tryptischen Verdauungsgemischen infolge Wrkg. von Pepsin, resp. Labferment und kam im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen. Bei der peptischen Verdauung der Eiweißkörper, wie auch bei der hydrolytischen Spaltung derselben entstehen „koagulosogene" Substanzen, teils vom Typus der Albumosen, teils vom Typus der Monoaminosäuren, die die Fähigkeit haben, bei der Behandlung ihrer Lsgg. mit Pepsin, resp. Labferment Ndd. „Koagulosen" zu bilden. Dies vollzieht sich am besten bei (gegen Congopapier) schwach saurer Rk. — Schon ein relativ geringer Überschuß freier Mineralsäure verhindert, resp. hebt die betreffende Wrkg. der Fermente auf; bei alkal. Rk. wird eine B. von Koagulosen nicht beobachtet. Bei dieser koagulosebildenden Tätigkeit entstehen eine Reihe Koagulosen von noch unaufgeklärter chemischer Beschaffenheit. Einige von ihnen haben in ihren qualitativen Rkk. Ähnlichkeit mit Eiweißkörpern; sie besitzen alle im Vergleich zu den letzteren einen niedrigeren Gehalt an N. — Allem Anscheine nach ist die DANILEWSKIsche Rk. eine im Verhältnis zur verdauenden Wrkg. der erwähnten Fermente umgekehrte Rk.; sie entwickelt sich am besten bei hohen Konzentrationen der reagierenden Lsgg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 1—32. 16/3. [15/1.].)

RONA.

S. Salaskin, *Über Eiweißresorption im Magen des Hundes. (Eine kritische Bemerkung.)* Die Verss. TOBLERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 1; C. 1905. II. 690) u. LANGS (S. 360) beweisen unzweifelhaft, daß im Magen eine Resorption der Verdauungsprodd. des Eiweißes stattfindet. Die Methodik LONDONS und seiner Mitarbeiter (vergl. S. 126) beruht auf einer falschen Basis und die betreffenden Verss. können die Resorption nicht widerlegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 167—81. 16/3. [24/1.] St. Petersburg. Physiolog. chem. Lab.) RONA.

Marston T. Bogert, *Ein eigentümlicher Vergiftungsfall.* Vf. berichtet über schwere Fleischwunden, die einer seiner Mitarbeiter beim *Bromieren von 2-Methyl-5-nitro-4-ketodihydrochinazolin* in Essigsäureanhydrid an der Hand davongetragen hat. Die tiefgreifende Zerstörung der Gewebe ist wahrscheinlich durch entwickelte Bromacetylbromide veranlaßt worden, da es feststeht, daß keine Fl. auf die Haut gekommen ist. Die ersten Symptome traten erst nach drei Tagen auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 239—40. Febr. 1907. [5/12. 1906.] Columbia Univ. Organ. Lab.)

ALEXANDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Peter Bergell u. Ludwig Laband, *Die experimentelle Prüfung isotonischer Mineralwässer.* Unter den Begriff der Isotonie in der Balneologie faßt man eine

reichliche Anzahl von Mineralwässern zusammen, von denen das eine zu sagen ist, daß die Gesamtmenge ihres unverbrennlichen Rückstandes nicht allzuweit den Salzgehalt des Serums oder die daraus abgeleitete Einheit der physiologischen NaCl-Lsg. übertrifft oder hinter ihr zurücksteht. Ob aber im physikalisch-chemischen Sinne eine Isotonie mit den wichtigen Körperfl. des n. menschlichen Organismus besteht, das kann bis auf die Genauigkeit einer Analyse selbst nicht einmal das Tierexperiment entscheiden. Vff. haben für ihre Unterss. die VIRCHOW-Quelle herangezogen, die sowohl nach der Seite der Isotonie, wie ihres hohen Lithium- u. niedrigen Kalkgehaltes von besonderem Interesse ist, und stellen die Fragen auf: 1. Wie weit sind die Resultate nach den isotonischen Koeffizienten vorauszusagen und zu erklären, und 2. was bietet das Experiment Neues gegenüber dem Gesetze über Dialyse derartiger isotonischer Lsgg.? Die bei diesen Verss. mit isotonischen Lsgg. aus dem W. der VIRCHOW-Quelle übergegangenen Li-Mengen sind auffällig groß. Man könnte in Anbetracht des niedrigen Mol.-Gew. des Li vielleicht die Erklärung in einer Analogie mit den Diffusionsvorgängen der Gase suchen, deren Diffusionsgeschwindigkeit mit fallendem Mol.-Gew. steigt. Im vorliegenden Falle läßt sich diese Analogie nicht so ohne weiteres durchführen, da man es mit einem elektrolytisch in Ionen gespaltenen Körper zu tun hat, während es sich bei den Gasen um Moleküle handelt. Die Betrachtung wird komplizierter durch die Ggw. der zahlreichen anderen Salze, die übrigens ebenfalls mehr oder weniger stark dissoziiert sind. So ist es schwer, eine sichere Basis zu finden, auf der fußend, man voraussagen kann, wie groß die Menge des übergehenden Li sein müsse.

Es ist daher sehr gewagt, wenn nicht gar unmöglich, aus dem isotonischen Koeffizienten einzelner Salze irgend welche Schlüsse betr. multiple Salzlsgg. zu ziehen. Bis jetzt sind nur isotonische Koeffizienten einzelner Salze in wss. Lsg. bekannt. Wie sich die isotonischen Koeffizienten bei Ggw. so vieler anderer Stoffe ändern, weiß man noch nicht; daß sie sich ändern, ist einigermaßen sicher. Auch wenn es gelingen würde, irgend eine chemisch-physikalische Gesetzmäßigkeit zu finden, wäre damit noch nicht allzuviel für die Physiologie gewonnen; es müßte erst gezeigt werden, inwieweit diese Gesetzmäßigkeit für den lebenden Organismus Geltung hat. Auch hier wird dem Vers. am lebenden Organismus vor der rein theoretischen Spekulation der Vortritt gebühren. In der Zukunft wird man den isotonischen Mineralwässern ein ganz besonderes Interesse entgegenbringen. (Z. f. klin. Med. **61**. 128—44. Berlin. I. Med. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

E. Rousseau, *Untersuchungen über die Sterilisation der Milch mittels wässerigem Wasserstoffsuperoxyd.* Im Laufe seiner bakteriologischen Unters. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die von BEHRING u. MÜNCH vorgeschlagene Sterilisierung der Milch mit Perhydrol (Buddisation) nicht die positiven und sicheren Resultate erzielt wie die Behandlung der Milch nach PASTEUR und DE ROUX. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 616—20. Nov. 1906.) LEIMBACH.

D. Sidersky, *Übersicht der wichtigsten physiko-chemischen Konstanten der Fette.* Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der physiko-chemischen Konstanten der wichtigsten Fettkörper. (Ann. Chim. anal. appl. **12**. 59—62. 15/2.) DITTRICH.

R. O. Neumann, *Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genußmittel* (vgl. C. **1906**. II. 1014). Vf. stellt einige Unrichtigkeiten, die in den (l. c.) niedergelegten Tabellen stehen geblieben sind, dadurch richtig, daß er die Zahlenangaben in gedrängter Form nochmals veröffentlicht. Die Schlußfolgerungen bleiben dabei unberührt. (Arch. f. Hyg. **60**. 175—90. Heidelberg.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Wyroubow, *Einige Bemerkungen zur Abhandlung von Barker: „Beitrag zur Theorie des Isomorphismus, begründet auf Versuche über das regelmäßige Wachstum von Krystallen eines Stoffes auf Krystallen eines anderen“.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **89**. 1120: C. **1906**. I. 1566.) Die Schlußfolgerungen BARKERS stehen im Widerspruch mit den beobachteten Tatsachen u. mit allen unseren Anschauungen über das Wesen der Krystallstruktur. Die Einzelheiten der Beweisführung können im Referat nicht wiedergegeben werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 354—58. Nov. 1906.) SACKUR.

Felix Cornu, *Über Pleochroismus, erzeugt durch orientierten Druck am blauen Steinsalz und Sylvin.* Preßt man blaues Steinsalz senkrecht zu den Spaltflächen im Schraubstock, so sieht man mit freiem Auge eine Farbenänderung eintreten, die nach oben gekehrte Fläche wird rotviolett, die gepreßten Flächen bleiben blau. Legt man das Stück mit einer violetten Fläche unter das Mikroskop, so sieht man parallel zur Schwingungsrichtung der Nicols ein schönes Berlinerblau, senkrecht dazu ein intensives Purpurrot. Auf der geklemmten Fläche fehlt der Pleochroismus. Bei in Streifen parallel (110) regelmäßig gefärbten Stücken (TSCHERMAKS Mitt. **25**. 43—60; C. **1906**. II. 354) zeigt durch Druck das eine Streifensystem ein Violett, das andere ein Berlinerblau. Analog verhält sich violettes Steinsalz und Sylvin. (Zentral-Bl. f. Min. u. Geol. **1907**. 166—68. 15/3. Wien.) HAZARD.

W. E. Ford, *Einige interessante Beryllkrystalle und deren Begleiter.* (Z. f. Krystall. **43**. 12—17. 15/3. — C. **1906**. II. 1213.) HAHN.

Jakob Kunz, *Die magnetischen Eigenschaften des Hämatits.* Vf. dehnt die Unterss. von WEISS über die magnetischen Eigenschaften des Pyrrhotins (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 621; C. **1905**. II. 644) auf den *Hämatit* aus; die bei diesem Mineral gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind den früher erhaltenen analog. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **23**. 137—59. 15/2.) SACKUR.

G. F. Herbert Smith, *Über Paratacamit, ein neues Kupferoxychlorid.* Das aus Chile (Herminia- u. Generosamine, Sierra Gorda u. Boculomine, Labrar) stammende Mineral besteht nach PRIOR aus 56,10 CuO, 14,27 Cu, 15,97 Cl, 14,10 H_2O, hat die Formel des Atacamits, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, ist pseudorhomboedrisch, oft nach einer Fläche von *r* verzwillingt, bildet Rhomboeder oder Prismen, spaltet nach *r*, ist spröde und hat muscheligen Bruch. Härte 3, D. 3,74, Glasglanz, hellgrüne Farbe, grüner Strich, Brechungsindex 1,846, optische Anomalien. (Z. f. Krystall. **43**. 28 bis 35. 15/3. London.) ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über das Gesetz der regelmäßigen Verwachsung von Rutil und Eisenglanz.* Neue Beobachtungen ergeben, daß für die Verwachsung die bisher an den Mineralien noch nicht gekannten Formen ($8\bar{1}70$) u. (401) in Frage kommen. (Z. f. Krystall. **43**. 61—67. 15/3. Freiburg i. S.) ETZOLD.

J. Beckenkamp, *Über Chalkopyrit von Arakawa, Provinz Ugo in Japan, und über die Struktur des Chalkopyrits im allgemeinen.* Die genaue Unters. verweist den Chalkopyrit in die rhombisch-pyramidale Krystallklasse, 1 : 1 : 1,3933. (Z. f. Krystall. **43**. 43—60. 15/3. Würzburg.) ETZOLD.

W. E. Hidden u. C. H. Warren, *Über Yttrocrasit, ein neues Yttrium-Thorium-Urantitanat.* (Z. f. Krystall. **43.** 18—23. 15/3. — C. **1907.** I. 840.) Hahn.

E. von Fedorow, *Erprobung des Limitgesetzes an Mursinskit.* Mit Hilfe der Universalmethode stellt Vf. fest, daß Koksoharows Mursinskit ein Eisen(kalk)-granat ist. (Z. f. Krystall. **43.** 36—38. 15/3. Petersburg.) Etzold.

Ossian Aschan, *Die Bedeutung der wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) für die Bildung der See- und Sumpferze.* In dem Auszug aus Finska Vetenskaps-societetens Öfversikt Sept. **1906.** 1—176 berechnet Vf., daß die finnländischen Flüsse jährlich 1,4 Milliarden kg *Hydrosole* in die Ostsee führen und dadurch ganz lichtgelb bis kaffeebraun gefärbt sind. Am besten wurde deren Ausfällung durch 0,03—0,06 Eisenchlorid (als W.-freies $FeCl_3$ berechnet) auf 1 l W. bewirkt. Mit Ferrosalzen wird die Ausfällung nur erreicht, wenn sich die zuerst entstehenden l. Ferrohumate durch den O der Luft oxydieren und alsdann das eben angegebene Fällungsoptimum entsteht. Aus dem Umstande, daß die Analysen, abgesehen vom N, Werte geben, die sich denen der Kohlehydrate der Cellulose, bzw. Stärkegruppe nähern, und daß meist auch N, P u. S zugegen sind, wird geschlossen, daß die Hydrosole als Nährsubstrate für niedere Organismen dienen können. Assimilierbar aber dürften sie bei der Mg- u. K-Armut des granitischen Bodens von Finnland erst im Meere werden, wo sie schnell oxydiert werden, andererseits aber, wenn sie als Eisenhumate gebunden werden, für die B. der See- und Sumpferze Bedeutung besitzen. Bei der Entstehung der letzteren dürften rein chemische u. durch niedere Organismen vermittelte Prozesse zusammenwirken. Vf. denkt sich, daß zunächst Ferrihumate gebildet werden, und daß dann die Tätigkeit bisher unbekannter Organismen einsetzt, den organischen Teil der Humate aufzehrt und Ferrihydroxyd zurückläßt. Tatsächlich ließen sich in den See- u. Sumpferzen stets Reste von Humussäuren nachweisen. Genaueres siehe im Original. (Z. f. prakt. Geologie **15.** 56—62. 28/2. Helsingfors.) Etzold.

Heinrich Willy Schmidt, *Radioaktivitätsmessungen in St. Joachimsthal.* Das *Uranpecherz* kommt in St. Joachimsthal als sekundäres Infiltrat in Glimmerschiefer mit Dolomit und Putzenwake vor. Letztere ist nicht radioaktiver als gewöhnliche Eruptivgesteine. Die Pechblende zeichnet sich in 1—2 Tagen deutlich auf einer photographischen Platte ab. Die Zerstreuung der Luft steigt beim Eindringen in die Bergwerke deutlich und stark an. 100 m vom Eingang ist die Zerstreuung bereits ca. 100-mal so groß als unter n. Verhältnissen. Im Inneren des Bergwerkes szintilliert und fluoresciert ein Sidotblendenschirm. Ferner wird der Emanationsgehalt von *Grubenluft* und *Grubenwasser* untersucht. Das W. hat einen stärkeren absoluten Emanationsgehalt als die Luft; der Ausgleich der Konzentrationen (nach dem Henry-Daltonschen Gesetz) ist also noch nicht eingetreten. Die in der Zeiteinheit vom Grubenwasser geförderte Emanationsmenge ist kleiner als die mancher starken Thermalquelle. Beim Auffinden neuer Erzadern läßt man sich von der Aktivität der Grubenwässer leiten. In der alten Halde (vom früher betriebenen Silberbergbau) liegen stark radioaktive Gesteine. (Physikalische Ztschr. **8.** 1—5. 1/1. 1907. [Nov. 1906.] Gießen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifsw.

C. Hatzfeld, *Die Roteisensteinlager bei Fachingen an der Lahn.* Vf. stellt fest, daß die Lagerzüge alle demselben Horizont (Übergang von Mittel- und Oberdevon) angehören und gleichzeitiger Entstehung sind, weil sie alle tektonischen Veränderungen mit durchgemacht haben. Damit wird die metasomatische Theorie, welche jene Lager als durch Auslaugung der Diabase und Schalsteine entstanden erklärt,

hinfällig. Vf. denkt sich, daß beim Nachlassen der Grünsteinepoche das während letzterer eisenreich gewordene Meer Zufuhr von kohlensaurem Calcium erhielt, wodurch der Nd. des Eisens erfolgen mußte. An Exhalationen von Eisenchlorid kann schwerlich gedacht werden, weil dieselben während der ganzen Grünsteinperiode angehalten hätten, wogegen die Niveaubeständigkeit der Lager spricht, u. weil letztere keineswegs an die Eruptionsherde der Diabase gebunden sind. (Z. f. prakt. Geologie **14.** 351—65. 15/11. 1906. Saarbrücken.) ETZOLD.

F. W. Voit, *Über das Vorkommen von Kimberlit in Gängen und Vulkanembryonen.* Das V. des Diamantengrundes hat sich in Afrika als sehr verbreitet herausgestellt, neuerdings ist solcher auch in Kentucky und Neu-Süd-Wales aufgefunden worden. Er bildet teils Gänge, teils füllt er Durchschußröhren (pipes) aus. Letztere liegen stets auf den Gängen, so daß beim Verfolgen dieser die pipes gefunden werden. Der Gangkimberlit ist ein monotones, gelbliches oder bläuliches Aggregat von gleichgroßen Serpentin- u. Glimmerfragmenten mit spärlichen Accessorien, im ganzen etwa einem doleritischen Diabas ähnlich. Das pipe-Gestein ist variabel in Zus. u. Komponenten, in einer fast nur aus Serpentin mit wenig Glimmer bestehenden Grundm. sind die bekannten Accessorien zum Teil als gute Krystalle häufig. Vf. glaubt, daß zunächst die Gänge als Ausfüllungen tektonischer Spalten entstanden sind, u. daß dann durch Explosivkräfte die Durchschußröhren gebildet wurden, die aber nicht die Oberfläche erreichten, sondern mit Nebengestein (floating reef) bedeckt blieben, so daß ihre Ausfüllungsmasse lakkolithartig unter Druck erstarrte. Hauptstützen dieser Ansicht sind das Fehlen von Kimberlitbomben und -lapillen u. das Seltensein von Diamanten im abgetragenen Gebirge, welch letzteres Moment dafür spricht, daß die Abtragung die in der Tiefe stecken gebliebenen Vulkanembryonen noch nicht erreicht hat. (Z. f. prakt. Geologie **14.** 382—84. Jan. Johannesburg.) ETZOLD.

F. Loewinson-Lessing, *Petrographische Untersuchungen im zentralen Kaukasus (Digorien und Balkalien).* Vf. beschreibt als melanokrate Ausscheidung einer stark differenzierten Gesteinsreihe einen *Amphibolmikrogabbro* der Zus. 1. u. als *Dumalit* ein Ganggestein, das den Übergang von Andesit zu Trachyt bildet (basischer erdalkal. Andesittrachyt) und Zus. 2. aufweist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CrO	Na_2O	K_2O	CO_2	H_2O	Summe
1.	46,44	19,80	3,20	8,66	6,23	9,75	2,11	1,43	—	2,21	99,83
2.	53,93	19,90	0,92	4,59	3,79	5,69	6,33	2,01	2,42	0,97	100,55.

(Verh. d. K. Russ. Min. Ges. **42.** 237—80; N. Jahrb. f. Mineral. **1907.** I. 71. 23/2. Ref. WIEGERS.) HAZARD.

F. Loewinson-Lessing, *Eine petrographische Exkursion auf den Tagil.* Als *Camptovogesit* (Zus. unten) wird ein feinkörniges, dioritisches, zu den Vogesiten gehöriges Ganggestein bezeichnet. Unmerkliche Übergänge von körnigen zu gneisartigen Gesteinen, ihrer Genese nach nicht sicher deutbare Gebilde, werden als *Paradiorite, Parasyenite etc.* eingeführt, ein *Metadiorit* ist aus Gabbro u. Diabasen durch Amphibolisierung des Pyroxens entstanden, *Pseudodiorite* scheinen entweder aus Amphiboliten durch Injektion mit Granitmagma oder auf hydrochemischem Wege aus Sedimenten hervorzugehen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
40,40	20,71	3,04	3,62	5,28	8,27	5,64	1,39	1,98	99,33

(Verh. d. K. Russ. Min. Ges. **42.** 44 S.; N. Jahrb. f. Mineral. **1907.** I. 71—72. 23/2. Ref. WIEGERS.) HAZARD.

R. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der vom 2.—14. Oktober 1905 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheines auf der Strecke Basel-Mains.* Nachdem die im Jahre 1904 (Arbb. K. Ges.-A. **22.** 630; C. **1905.** II. 1121) durchgeführte Probeuntersuchung des Rheines auf der Strecke Speyer-Worms den Beweis erbracht hatte, daß Herkunft, Intensität u. Ausdehnung einer Flußverunreinigung sich auch hier auf biologischem Wege, d. h. aus Veränderungen der n. Fauna u. Flora, sowie durch Auftreten bestimmter „Abwasserorganismen" sehr genau feststellen lassen, wurde auf einer Konferenz in Mannheim 1905 beschlossen, den Rheinstrom auf der Strecke Basel-Coblenz von nun an nicht nur chemisch und bakteriologisch, sondern auch biologisch zu untersuchen. Diese Unterss. sollten zunächst 3 mal im Jahre stattfinden; als Zeitpunkt der ersten Unters. wurde dann später der Oktober 1905 festgesetzt. An der Untersuchungsfahrt waren beteiligt als Vertreter des K. Gesundheitsamtes F. SCHAUDINN u. S. v. PROWAZEK, dann M. MARSSON von der K. Vers.- und Prüfungsanst. f. Wasservers. und Abwässerbeseitigung (vgl. nachstehenden Bericht). Der vorliegende Bericht teilt die Untersuchungsstrecke in 3 Teilstrecken ein: Basel-Straßburg, Straßburg-Mannheim und Mannheim-Mainz. Außer der Zus. des Planktons wurde auch diejenige der Flora und Fauna des Grundes und der Ufer berücksichtigt. Der Wasserstand war ein sehr hoher. Die Resultate der Unters. müssen im Original nachgelesen werden. (Arbb. K. Ges.-A. **25.** 99—139.) PROSKAUER.

Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der vom 14. bis zum 21. Oktober 1905 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis Coblenz.* Vf. teilt die Befunde an Plankton und der Zus. der Fauna und Flora des Untergrundes und an den Ufern auf dieser Strecke eingehend mit. Über das V. der einzelnen Organismen u. deren Verhalten zu dem Reinheits-, bezw. Verschmutzungsgrade soll erst nach Beendigung der bei den verschiedenen Wasserständen und Jahreszeiten vorgenommenen Unterss. ausführlich berichtet werden. (Arbb. K. Ges.-A. **25.** 140—63. Berlin. K. Vers.- u. Prüf.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitg.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Gottfried Jakob, *Ein neues Bombenkalorimeter zur Heizwertbestimmung fester und flüssiger Brennstoffe.* Anschließend an seine Abhandlung über die kalorimetrischen Verff. zur Heizwertbest. von Kohle (Z. f. ges. Brauw. **29.** 41), bringt Vf. ein von ihm konstruiertes *Bombenkalorimeter*, dessen Vorteile kurz gegeben seien. Die Ventile befinden sich an der Seite, wodurch Undichtigkeiten weit seltener vorkommen, als bei Bomben mit Ventilen im Deckel. Dadurch, daß Durchmesser u. Höhe der Bombe gleich groß sind, ist der Materialverbrauch (besonders an Pt) auf ein Minimum herabgesetzt. Dieses Prinzip ist auch beim Kalorimetergefäß beibehalten, um eine möglichst kleine Ausstrahlungsfläche zu schaffen. Die W.-Menge mit 2500 g ist höher, als bei anderen Systemen, wodurch eine geringe Temperaturerhöhung erzielt wird. Diese Momente, sowie die gute Isolierung gestalten den App. zu einem möglichst vollkommenen. Die Bombe läßt endlich noch die Ermittlung des Aschengehaltes und des Verbrennungswassers zu. Der geschützte App. ist durch die Firma HUGERSHOFF, Fabrik chem. Apparate, Leipzig, zu beziehen. (Z. f. ges. Brauw. **30.** 125—28. 1/3. 139—41. 8/3. [1/2.] Frankfurt a. M. Betriebslab. d. Brauerei Binding.) GEITZ.

A. Frank-Kamenetzky, *Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe.* (Vgl. C. **1904.** II. 740; **1905.** I. 1672. 1746. 1747; II. 521. 1611;

1906. I. 1191; II. 462.) Vf. hat das ZEISSsche *Eintauchrefraktometer* zur Unters. von *Brennereimaischen* herangezogen und einen *Rechenapp.* konstruiert, der gestattet, aus der Saccharometeranzeige und Refraktion einer Maische ihren Alkohol- und Extrakt- (wirkliche Vergärung) -Gehalt sofort abzulesen. Aus einer Zusammenstellung von Vergleichsverss. ersieht man die Zuverlässigkeit der Methode. Den Rechenapp. fertigt die Firma CARL ZEISS, Jena, an. (Chem.-Ztg. 31. 257—58. 9/3. Weihenstephan. Brennereitechn. Inst. f. Bayern.) GEITZ.

F. Goldmann, *Ein Gärungssaccharometer mit Glycerinindicator.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 110; C. 1906. I. 1799.) Gegen das große LOHNSTEINsche Gärungssaccharometer ist eingewendet worden, daß es zu leicht zerbrechlich sei, u. — mit Unrecht — daß das Hg durch das Harngemisch verunreinigt werde. Außerdem werden beim Entfernen des Harngemisches aus dem kugelförmigen Schenkel mittels Filtrierpapierstiften gelegentlich kleine Hg-Kügelchen mit herausgerissen. Der neue LOHNSTEINsche App. (Fig. 38) enthält nun an Stelle des Hg Glycerin. Dadurch wird der App. weniger schwer und weniger leicht zerbrechlich, zumal das zur Sicherung des Stöpsels dienende Metallgewicht wegfällt, da die CO_2 jetzt unter einem weniger starken Druck steht. Eine Verunreinigung des Hg durch das Harngemisch fällt bei dem neuen App. ebenfalls weg, weil das Harngemisch nicht mehr direkt mit der Meßflüssigkeit (Glycerin) in Berührung kommt, sondern sich in dem zweiten U-Rohr befindet. Die Skala ist jetzt direkt auf dem langen Schenkel graduiert, u. zwar für die Temperatur von 20°. Den beiden kleinen Fehlern, welche durch die Absorption von CO_2-Spuren durch die vergorene Harnflüssigkeit und das Glycerin hervorgerufen werden, ist durch eine Korrektur der Skala Rechnung getragen. — Bei einem Zuckergehalt des Harns von mehr als 1% ist es gleichgültig, ob das Saccharometer mit Hg oder Glycerin gebraucht wird. Wo es sich dagegen um Harne mit weniger als 1% Zucker handelt, dürfte nach den Erfahrungen des Vfs. der kleine LOHNSTEINsche App. immer noch den Vorzug verdienen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 62—66. [10/1.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

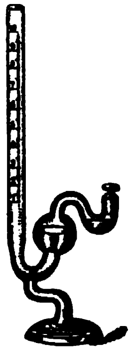


Fig. 38.

Egon Böhm, *Über die quantitative Bestimmung des Fluors in Fluoriden.* Um das HEMPELsche *Fluorometer* auch für Fluoride, welche durch k. konz. H_2SO_4 zers. werden, verwertbar zu machen, ersetzt der Vf. den Glasstopfen des Zers.-Gefäßes durch einen eingeschliffenen Tropftrichter von genau 50 ccm Inhalt u. bringt im oberen Teile der kalibrierten Röhre eine 50 ccm fassende Erweiterung an. Die Vorbereitung der Analyse erfolgt nach HEMPEL (Gasanal. Methoden, S. 314). Nach dem Aufsetzen des Tropftrichters wird durch Senken des Quecksilbers Unterdruck im App. hergestellt, und dann werden die im Trichter befindlichen 50 ccm H_2SO_4 eingesaugt. Kann auch diese Methode, im Falle einer schwierigen Mischung der Substanz mit Quarzpulver, nicht angewendet werden, so glüht man die Substanz mit Kalk u. berechnet das Fluor aus der Gewichtszunahme des Kalkes. Der modifizierte App. wird von H. KAPPELLER in Wien hergestellt. (Österr. Chem. Ztg. [2] 10. 61. 1/3.) FRANZ.

C. E. Gray, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Wassers in Butter.* Zur raschen Best. des W. in Butter verwendet Vf. einen besonderen App. (Fig. 39): Auf dem Kölbchen *A* sitzt mittels eines Kautschukstopfens die unten erweiterte

kalibrierte Röhre, welche von einem Mantel (zur Kühlung mit W.) umgeben ist; das kalibrierte Rohr ist mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar. Zur Ausführung der Best. gibt man 5 oder 10 g oder auch mehr Butter, welche auf einem trocknen Blatt Papier abgewogen sind, in das Kölbchen *A* und fügt 6 ccm des Reagens hinzu, welches aus einer Mischung von 5 Teilen Amylacetat u. 1 Teil Amylvalerianat besteht. Durch Erhitzen des Kölbchens treibt man das in der Butter enthaltene W. in das graduierte u. von außen gekühlte Rohr, worin es sich vollständig kondensiert, wobei darauf zu achten ist, daß die Dämpfe nicht höher als bis zur Marke 15 kommen; die letzten Spuren des W. werden schließlich durch das kochende Reagens in das Rohr getrieben. Der ganze Vorgang dauert 5—8 Min. Man verschließt nun das Rohr mit dem Glasstopfen, kehrt es um und bringt durch schleudernde Bewegung das W. in den unteren Teil desselben; wenn die Trennung des Reagens vom W. erreicht ist, liest man ab. Die Teilung des Rohres ist so eingerichtet, daß man bei Anwendung von 10 g Butter sofort den Prozentgehalt an W. ablesen kann; sonst müssen entsprechende Umrechnungen stattfinden. Vergleiche der neuen Methode mit der offiziellen ergaben gut übereinstimmende Resultate. (United States Department of Agriculture. Bureau of animal Industry. Circular Nr. 100. 31/12. [22/11.] 1906. Washington. Sep. v. Vf.) Dittrich.

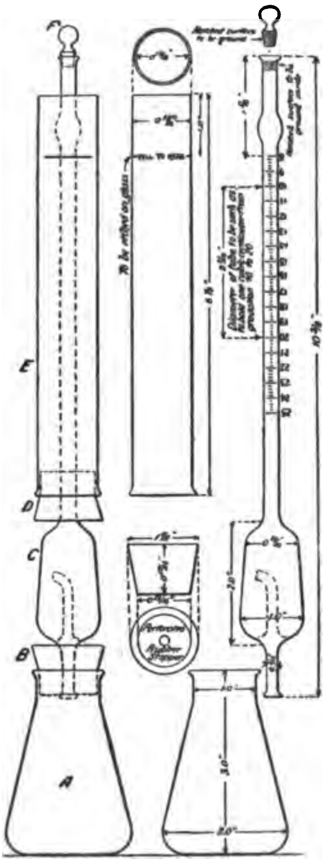


Fig. 39.

E. Lenoble, *Eine neue Formel für die Berechnung des Heizwertes von Brennstoffen.* Goutal hat (J. f. Gasbel. 48. 1006; C. 1906. I. 82) für diese Berechnung die Formel $P = 82\,C + a\,V$ vorgeschlagen, worin C = Kokskohlenstoff, V = flüchtige Bestandteile ohne Feuchtigkeit bedeutet. a ist ein aus dem Gehalt V' des reinen Brennstoffs an flüchtiger Substanz berechenbarer Faktor, u. Goutal gibt für diese Berechnung eine Tabelle an. Vf. leitet dieser Tabelle entsprechend für a eine Formel ab, die in obige Gleichung eingesetzt, erlaubt, daraus a zu eleminieren, so daß nach der modifizierten Goutalschen Formel der Heizwert:

$$P = 82\,C + 73{,}66\,V + \frac{98\,C\,V}{C + 7\,V} \text{ wird.}$$

Vf. zeigt aber, daß diese Formel als Maximalwerte höchstens Heizwerte bis zu 8700 cal. ergibt, daß sie also für Kohlen von hohem Heizwert völlig versagt u. nur für Kohlen von geringem Heizwert genügende Resultate liefert. Vf. schlägt statt dessen eine neue empirische Formel vor. Wird die Feuchtigkeit (2-stdg. Trocknen bei 105°) und der Aschengehalt bestimmt, und ist die Summe beider k, so ist der Heizwert einfach $P = 87{,}4\,(100 - k)$. Diese einfache Formel liefert Zahlen, die mit den direkt ermittelten u. meistens auch mit den nach der Goutalschen Formel

berechneten Zahlen gut übereinstimmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 111 bis 114. 20/2.) BRILL.

R. Perotti, *Zur bakteriologischen Bodenuntersuchung.* LÖHNIS (Zentr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **12**. 262. 448; **14**. 1; C. **1904**. II. 560; **1905**. I. 768) hat die Verwendung von Bodenextrakten statt der künstlichen Nährlsgg. bei der Bodenanalyse, besonders behufs Vergleichung verschiedener Böden, empfohlen. Vf. benutzt zu diesem Zwecke *Torfextrakte*, die die den natürlichen möglichst entsprechenden Bedingungen zur Entw. der Erdmikroben enthalten. Denn guter, lufttrockener Torf enthält bei 15—20% W. noch 1—2% N und 0,05—0,1% Phosphorsäure und Kali. Zur Bereitung des Extraktes wurden 100 g des lufttrockenen Torfes 2 Stdn. entweder mit 500 ccm W. auf direkter Flamme gekocht oder aber im Autoklaven mit 500 ccm W. bei 120° digeriert. Der Extrakt enthielt 4,25% Mineral- u. 1,85% organische Substanzen und wurde mit W. bis zu einem Gehalt von 1‰ an mineralischen Substanzen verdünnt. Vergleichende Verss. mit diesem Torfextrakt unter Zusatz von 1‰ Glucose ergaben im Vergleich zu Gelatine- und Agarsubstraten weit bessere Kulturen u. größere Zahlen von Keimen, insbesondere auch von den sonst nicht hervortretenden *Nitrophylen* und *Hypomyceten*. Gerade die Bedeutung der letzteren für das Löslichmachen des Erdbodens ist bisher noch nicht genügend berücksichtigt worden. Der Torf bietet aber auch noch in anderer Hinsicht, wie z. B. bezüglich der Ammoniakalisierung des Calciumcyanamids (vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 174; C. **1905**. I. 1181) verschiedene Vorzüge, so daß er zur Aufklärung der Mikrobentätigkeit im Boden als Nährsubstanz zu empfehlen ist. Allerdings bietet die Methode der Zählung der Organismen durchaus keine Idealmethode dar, wie ja schon von verschiedener Seite betont wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**. I. 67—75. Rom. Vers.-Stat. für Pflanzenpathol.) ROTH-Cöthen.

Kuckuk, *Bakteriologische und mikroskopische Untersuchungen des Wassers.* Vf. gibt eine durch Abbildungen erläuterte Übersicht über die gebräuchlichen Methoden zur Feststellung des Keimgehaltes eines W.; zugleich beschreibt er die Herst. der hierzu erforderlichen Nährböden. (J. f. Gasbel. **50**. 199—205. 9/3. Heidelberg. Vortrag auf der 43. Jahresvers. des Mittelrhein. Gas- u. Wasserfachmännervereins in Bruchsal.) PROSKAUER.

Wilhelm Biltz, *Einige Versuche über ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung.* Zwei äquivalente Lsgg., die zusammen einen Nd. erzeugen, wie z. B. Lsgg. von $AgNO_3$ u. von HCl, werden in immer steigender Verdünnung gemischt u. die Reihe der Mischungen im Ultramikroskop untersucht. Für mehr und mehr verd. Lsgg. wird die Anzahl der im betreffenden Gemisch suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch optisch leer erscheint. Dieser Grenzwert der Verdünnung entspricht der Löslichkeit des beim Mischen erzeugten Stoffes, in obigem Beispiel also des Silberchlorids.

Auf diese Weise werden für eine Reihe von Stoffen die Löslichkeiten in W. bei 16—18° bestimmt. Staub (auch Glasstaub) muß sorgfältig ausgeschlossen werden. Bei der Unters. der *Sulfide* müssen S-Teilchen vorher durch Filtration durch eine PUKALLsche Tonzelle zurückgehalten werden u., da Sulfide in großer Verdünnung nahezu optisch leere, kolloidale Lsgg. bilden, müssen diesen Fällen die Einzelteilchen durch Zusatz von KNO_3-Lsg. ausgesalzen werden. Die Löslichkeit der Sulfide wird durch diesen Zusatz nur unerheblich beeinflußt.

Die bestimmten Löslichkeiten sind für TlBr $1{,}3\cdot10^{-3}$, AgCl $1{,}6\cdot10^{-5}$, AgBr $1{,}4\cdot10^{-6}$, MnS $1{,}1\cdot10^{-4}$, CdS $6{,}6\cdot10^{-6}$, PbS $5{,}5\cdot10^{-6}$, CuS $4{,}1\cdot10^{-6}$, As_2S_3 $2{,}1\cdot10^{-6}$,

Ag_2S $8{,}0 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte stimmen mit den elektrisch bestimmten von Böttger (Z. f. physik. Ch. **46**. 521; C. **1904**. I. 777) und von Weigel (cf. S. 794) im allgemeinen gut überein. Die neue Methode ist weniger genau als die elektrische, aber in manchen Fällen, wie für *Arsensulfid*, ist die Best. aus der Leitfähigkeit unmöglich, weil die Beweglichkeit der polyvalenten Kationen nicht bekannt ist. Hier liefert die Methode des Vfs. die Möglichkeit, die Löslichkeit und daraus und aus der Leitfähigkeit umgekehrt die Beweglichkeit des Arsenions zu ermitteln. (Z. f. physik. Ch. **58**. 288—92. 5/3. Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakad.)

Brill.

A. Gutmann, *Ein neues Verfahren zum Nachweise von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln, auch bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen.* Die von v. Techmann und Manck (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2375; C. **95**. II. 1042) gefundene Rk., nach welcher Natriumthiosulfat in wss. Lsg. mit Cyankalium zusammengebracht in Natriumsulfit verwandelt wird, während jenes in Kaliumrhodanat übergeht nach der Gleichung: $Na_2S_2O_3 + KCN = Na_2SO_3 + KSCN$ verläuft, wie Vf. fand, bei mäßigem Überschuß von KCN beim Kochen quantitativ. Es ist dann nur nötig, in alkal. Lsg. das überschüssige Cyan nach Liebig und hierauf in salpetersaurer Lsg. das gebildete Rhodan nach Volhard mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. zu bestimmen; schon vorhandenes Sulfit stört diese Rk. nicht.

Auf diese B. von Rhodankalium und die Rhodaneisenrk. gründete Vf. einen neuen Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln. Er erhitzt 50 g zerkleinertes *Fleisch* mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen W. u. A., welches durch konz. Sodalsg. schwach alkalisch gemacht ist, zum gelinden Kochen, gießt nach dem Erkalten ab und dampft den Auszug nach Zusatz von 1 bis 3 ccm einer 10%igen KCN-Lsg. auf dem Wasserbade stark ein. Nach Aufnehmen mit 20 ccm obiger W.-A.-Mischung u. Ansäuern mit verd. HCl prüft man mit 2 ccm einer 10%igen $FeCl_3$-Lsg. — Bei *Fett* werden 50 g unter Zusatz von 100 ccm W.-A.-Mischung 5—10 Minuten erhitzt, nach dem Erkalten u. Erstarren des Fettes wird die abfiltrierte Lsg. wie oben geprüft. Diese Rk. erwies sich als sehr empfindlich. Eine quantitative Best. von unterschwefligsauren Salzen auf Grund dieser Rk. gelang dem Vf. bisher noch nicht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **13**. 261—65. 1/3. Hamburg. Staatl. hygien. Inst.)

Dittrich.

F. L. Kortright, *Der Gebrauch von Porzellanschalen bei der Kieselsäurebestimmung.* Die Unterss. des Vfs. ergeben, daß nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, beim Eindampfen in Porzellanschalen zum Unlöslichmachen der SiO_2 zuviel SiO_2 gefunden wird, sondern gewöhnlich ein kleiner Verlust durch Anhaften an der Schale eintritt. Gelegentlich kann dieser so groß sein, daß die Genauigkeit der Resultate auch für technische Zwecke nicht mehr ausreicht. Die SiO_2 haftet so fest, daß sie nicht mechanisch entfernt werden kann, sondern durch Erwärmen mit NH_4OH abgelöst werden muß. Die Ursache der Erscheinung ist noch nicht bekannt. Porzellanschalen können also sehr wohl für diese Bestst. benutzt werden, nur muß nach dem Trocknen die Schale auf blinde Stellen untersucht werden; sind solche, gewöhnlich ringförmig, vorhanden, so müssen sie abgelöst u. die Lsg. mit der Hauptmenge vereinigt werden; sonst muß die Best. wiederholt werden. (Chem. News **95**. 9—10. 4/1.; Chemical Engineer **5**. Nr. 1.)

Franz.

D. L. Randall, *Die Titration von Mercurosalzen mit Kaliumpermanganat. Mercurosulfat* und *-nitrat* können mit ziemlicher Genauigkeit maßanalytisch bestimmt werden, wenn man einen Überschuß von Permanganat zusetzt, mit Ferrosulfatlsg. von bekanntem Gehalt entfärbt und das überschüssige Eisen mit einigen Tropfen Permanganat zurücktitriert. Die Lsgg. von $KMnO_4$ und $FeSO_4$ sind $^1/_{20}$-n.

anzuwenden, da das hohe Äquivalentgewicht des Quecksilbers möglichst geringe Konzentration wünschenswert erscheinen läßt. Bei der Titration des Nitrats lag die Möglichkeit vor, daß HNO_3 und Ferrosalz in Rk. treten können; eine diesbezüglich ausgeführte Unters. ergab aber, daß in Ggw. von wenigstens 3% HNO_3 Ferrosulfat noch richtig titriert wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **23**. 137—40. Febr.; Z. f. anorg. Ch. **53**. 78—82. 12/3. [2/2.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

P. Faber, *Die kolorimetrische Bestimmung des Titans und ihre Anwendbarkeit neben Eisen.* Auf Grund eingehender Unterss. hat Vf. die WELLERsche Methode zur kolorimetrischen Ti-Best. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2592) in folgender Weise modifiziert: Die Kaliumdisulfatschmelze ist bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die Schmelze wird hierauf in 200—250 ccm verd. H_2SO_4 (D. 1,10 bis 1,12) in der Wärme gelöst. Nach beendigter Lösung fügt man sofort in der Siedehitze überschüssiges H_2O_2 hinzu. Man spült sodann in einen Meßkolben, der so groß zu wählen ist, daß eine rein gelbe Lsg. entsteht, und füllt nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke auf. Die zum Vergleich dienende Normallsg. bereitet man wie folgt: 0,6003 g reinstes, geglühtes Titanfluorkalium werden durch dreimaliges Abrauchen mit konz. H_2SO_4 in Sulfat übergeführt. Dieses wird mit konz. H_2SO_4 aufgenommen, mit einer 5—10%igen H_2SO_4 verd. und mit 2—3 ccm einer 100%igen H_2O_2-Lsg. oxydiert. Die auf 1 l verdünnte Lsg. enthält dann 0,0002 g Titansäure im ccm. Durch entsprechendes Verdünnen werden Lsgg. der verschiedensten Konzentration erhalten. Zur Beobachtung schlägt Vf. eines der neueren Colorimeter (von WOLFF, MC MILLAN oder DUBOSQ) vor. Zur Analyse eisenhaltiger Titanmaterialien verwendet Vf. eine mit H_3PO_4 (40—50 ccm H_3PO_4 [1,3] auf 1 l) versetzte Normallsg. und fügt zu der eisenhaltigen Probelsg. ebenfalls H_3PO_4. Diese in 2—3 Stden. leicht ausführbare Ti-Best. übertrifft sämtliche gravimetrische Verff. an Genauigkeit. (Chem.-Ztg. **31**. 263—65. 13/3. London.) GRITZ.

C. H. Warren, *Über die Bestimmung von Niob und Tantal bei Gegenwart von Titan.* (Z. f. Krystall. **43**. 24—27. 15/3. — C. **1907**. I. 761.) HAHN.

Frank Browne, *Chinesisches Zinn.* Nach einer Schilderung der Zus. des Zinns und des chinesischen Raffinierungsprozesses wird das Untersuchungsverf. beschrieben. Hierbei werden 5 g Zinnspäne mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,3) behandelt; nach dem Aufhören der Rk. dampft man in einer Schale zur völligen Trockne ein und kocht den Rückstand mehrfach mit W. aus, bis das Waschwasser nicht mehr mit Schwefelammonium reagiert. Dann folgt das Auslösen des Sb mittels kochender 5%iger Weinsäurelsg., worauf auf dem Filter wieder mit h. W. ausgewaschen wird. Das Zinndioxyd wird getrocknet, schwach geglüht und nach dem Abkühlen mit 1 ccm HNO_3 behandelt. Nun wird anfangs sehr vorsichtig erhitzt und dann geglüht und gewogen. Das Blei wird im Waschwasser als Sulfat oder colorimetrisch mit H_2S in essigsaurer Lsg. bestimmt. Der Weinsäureauszug wird mit NH_3 nahezu neutralisiert und zur Best. des Sb nach dem Einleiten von H_2S mit einer 5%ig. Weinsäurelsg., welche in 1 ccm 0,001 g Sb enthält, verglichen. (Chem. News **95**. 3—4. 4/1. Hongkong.) FRANZ.

G. Doby, *Über die Bestimmung des Handelsformaldehyds und seine Anwendung als Beizmittel für Saatgut.* Vf. hat die Methoden der Formaldehydbest. 1. von RIPPER, 2. die jodometrische von ROMIJN, 3. die mit NaOH, 4. die von LEGLER-SMITH, 5. von SCHIFF, 6. BLANK-FINKENBEINER u. 7. LEMME nachgeprüft u. im allgemeinen mit allen wenig voneinander abweichende Resultate erhalten, empfiehlt

aber nur Methode 6 und besonders 7 mit einigen Änderungen. Nach 7 werden 25—26 ccm Formalin im 100 ccm-Kölbchen abgewogen, aufgefüllt, u. 10 ccm dieser Lsg. mit 50 ccm einer vorher mit Normalsäure neutralisierten, beiläufig 25%ig. Na-Sulfitlsg. u. 2 Tropfen Rosolsäurelsg. versetzt. Die nun rote Fl. wird mit Normalsäure titriert. Der Gehalt in Prozenten Formaldehyd ist = 3 × Anzahl verbrauchter ccm Normalsäure : abgewogene Substanz. Die im Handel vorkommenden Formaldehydsorten enthalten sehr selten 40% Formaldehyd, können aber sogar bis auf 24—25% Formaldehydgehalt sinken. (Z. f. angew. Ch. **20**. 353—56. 1/3. 1907. [Dez. 1906.] Magyarovár. K. ung. Versuchsstat. f. Pflanzenphysiologie und Pathologie.) LEIMBACH.

Victor Boulez, *Veresterung der tertiären Terpenalkohole, besonders des Linalools, und Bestimmung dieses Alkohols in den ätherischen Ölen.* (Vgl. S. 675.) Ergänzend ist hinzuzufügen, daß, wenn *Linalool* nur mit der gleichen Gewichtsmenge Terpentinöl gemischt wird, man bei der Acetylierung zwar eine höhere VZ. findet, als nach dem gewöhnlichen Verf., daß diese aber doch hinter derjenigen zurückbleibt, die Vfs. Methode ergibt. Eine Mischung von Linalool und einem veresterbaren Mittel, z. B. Geraniol, zu gleichen Mengen liefert nach Abzug der für Geraniol vorher ermittelten VZ. für Linalool nur denselben Wert, den man bei der Acetylierung des unverd. Alkohols findet.

Vf. empfiehlt das von ihm angegebene Verf. auch bei der Analyse zähflüssiger Öle. (Bull. Soc. Chim de France [4] **1**. 117—20. 20/2.) HELLE.

Maitland C. Boswell, *Der Nachweis und die Bestimmung von α-Naphthochinon, β-Naphthochinon, Phthalon- und Phthalsäure.* Bei einer Unters. über den Verlauf der Rk. bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure hat Vf. die folgenden Methoden zum *Nachweis und zur genauen Best. von α- und β-Naphthochinon, Phthalon- und Phthalsäure* ausgearbeitet.

Für die *Best. von α-Naphthochinon* läßt sich die von PLIMPTON (J. Chem. Soc. London **37**. 635) und von RUSSIG (J. f. pr. Chem. **170**. 32; C. **1900**. II. 677) zur Darst. von α-Hydronaphthochinon benutzte Rk. mit $SnCl_2$ verwerten. Die folgenden, auf der Titration mit $SnCl_2$ beruhenden Methoden, die sich hauptsächlich durch die Wahl des Indicators unterscheiden, geben beide gute Resultate. 1 Mol. $C_{10}H_6O_2$ erfordert 2 $SnCl_2$. — 1. In eine alkoh. Lsg. des Chinons wird eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von $SnCl_2$ in 2%ig. (nicht stärkerer) HCl einfließen gelassen, bis die gelbe Färbung fast verschwunden ist. Dann wird die $SnCl_2$-Lsg. tropfenweise zugesetzt und mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und A. getüpfelt. So lange noch eine Spur des Chinons zugegen ist, entsteht eine hellrote Färbung. — 2. Eine alkoh. Lsg. des Chinons wird mit 3—4 Tropfen frisch dest. Anilins zum Sieden erhitzt, wobei die Lsg. hellrot wird. Dann läßt man $^1/_{10}$-n. $SnCl_2$-Lsg. einfließen, bis die rote Färbung verschwunden ist. Nach jedem Zusatz muß zum Sieden erhitzt werden. Wenn der Endpunkt überschritten worden ist, kann mit $^1/_{10}$-n. Lsg. des Chinons zurücktitriert werden.

β-Naphthochinon (vgl. LAGODZINSKI u. HARDINE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3075; C. **95**. I. 54) kann durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden. Zur Reinigung verwendete Vf. die folgende Methode: 20 g des rohen, dunkel gefärbten Chinons werden in einem 500 ccm-Kolben mit 250 ccm gesättigter, wss. SO_2-Lsg. ca. $^1/_2$ Minute lang (nicht zu lange) stark geschüttelt. Dann wird schnell durch einen Büchnertrichter in eine auf 5—10° abgekühlte Lsg. filtriert, die in 1200 ccm W. 60 g $K_2Cr_2O_7$ u. 40 ccm konz. H_2SO_4 enthält. Das reine Chinon fällt als hellorangegelber Nd. aus. In das Oxydationsgemisch kann vor Entfernung des Chinons nochmals eine Lsg. von 20 g des rohen Chinons in wss. SO_2 einfiltriert werden.

Zur *Best. des β-Naphthochinons* wird eine äth. Lsg. desselben mit $^1/_{10}$-n. $SnCl_2$ titriert. Es entsteht zunächst eine dunkelgrüne, fast schwarze, opake Lsg., wahrscheinlich infolge der B. eines Chinhydrons. Bei weiterem Zusatz von $SnCl_2$ wird die Lsg. plötzlich farblos und durchscheinend. 1 Mol. Chinon erfordert 1 $SnCl_2$.

Für die *Best. von Phthalonsäure* werden 2 Methoden angegeben. Die eine beruht auf der Messung der beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entwickelten Menge CO. Da die andere (oxydimetrische) Methode nach den Angaben des Vfs. ebenso genau, aber schneller ausführbar ist, u. die Best. der Phthalonsäure bei Ggw. von Phthalsäure, Homophthalsäure und Phthalidcarbonsäuren gestattet, so sei nur diese hier näher beschrieben. Eine wss. Lsg. der Phthalonsäure wird mit H_2SO_4 versetzt u. $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ einfließen gelassen. Die Oxydation setzt langsam ein, nimmt aber dann einen immer schnelleren Verlauf, wahrscheinlich infolge der katalytischen Wrkg. des sich bildenden Manganosulfats. Der Endpunkt wird am besten durch Verwendung von überschüssigem $KMnO_4$ und Zurücktitrieren mit $^1/_{20}$-n. Ferrosulfat bestimmt. Die Titration muß in der Kälte ausgeführt werden. Durch Zusatz von $MnSO_4$ kann man die Einw. von $KMnO_4$ bedeutend beschleunigen.

Phthalsäure kann durch Sublimation von Homophthalsäure u. Phthalidcarbonsäuren getrennt und alkalimetrisch bestimmt werden. Das Säuregemisch wird in ein Reagensglas gebracht u. in dieses ein Glasrohr eingeführt, das in feiner Spitze ungefähr $^1/_2$ Zoll oberhalb des Säuregemisches endet. Der obere Teil des Reagensglases wird mit neutraler Watte ausgefüllt und das Säuregemisch in einem Metallbade, in welches das Reagensglas ca. $^3/_4$ Zoll tief eingetaucht, $^1/_2$ Stunde lang auf 200—220° erhitzt. Während der Erhitzung wird ein ziemlich starker Luftstrom gegen die Oberfläche des Säuregemisches gerichtet. Nach dem Erkalten wird der Boden des Reagensglases abgeschnitten, die Watte in ein Becherglas gebracht und an den Wänden haftendes Anhydrid mit eingestellter KOH abgespült. Der Inhalt des Becherglases wird dann mit überschüssiger KOH versetzt und, nachdem man die Watte $^1/_2$ Stunde lang hat weichen lassen, wird der Überschuß mit H_2SO_4 und Phenolphthalein zurücktitriert. Bei Ggw. von A. kann Phthalsäureanhydrid nicht durch KOH bestimmt werden. Auch die in einigen Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlsg. enthaltene geringe Menge beeinflußt die Resultate. Phenolphthalein muß deshalb in fester Form oder in KOH gel. zugefügt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 230—36. Febr. Toronto. Canada. Univ.) ALEXANDER.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Saccharin in Kakaopulver.* Die Handelsware *Saccharin* besteht hauptsächlich aus dem Na-Salz eines Gemisches der süßschmeckenden *o- und* der geschmacklosen *p-Sulfaminobenzoesäure.* Zu seiner Best. in Kakao kocht man nach dem Vf. 10 g Kakaopulver mit 100 ccm 1%ig. HCl 1 Stunde lang, macht mit Soda schwach alkal., filtriert, wäscht den Nd. mit W. gut aus, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure schwach an, verdampft bis auf einen kleinen Rückstand, fügt mindestens 5 g $CaSO_4$ hinzu, dampft zur Trockne und zieht den Verdampfungsrückstand mit Ä. aus. Die Ggw. von Saccharin im Rückstand dieses äth. Auszuges ergibt sich aus dem süßen Geschmack, aus dem Vorhandensein von Salicylsäure u. Sulfat in der NaOH-Schmelze und aus dem Auftreten der bekannten grünen Fluorescenz beim Behandeln der mit Resorcin und H_2SO_4 erwärmten M. mit alkal. W. Die p-Verb. weist man dadurch nach, daß man sie aus alkal. Lsg. mit Essigsäure, Citronen- oder Oxalsäure ausfällt.

Zum quantitativen Nachweis des Saccharins vermengt man den Verdampfungsrückstand einer bekannten Menge des äth. Auszuges mit einem Gemisch von sulfatfreiem Na-Carbonat und K-Nitrat, bringt vorsichtig zum Schmelzen, löst die farblose Schmelze in W. auf, macht mit HCl deutlich sauer, verdampft die saure Fl.,

bis die HNO_3 vertrieben ist, u. bestimmt im Rückstand die vom S des Saccharins stammende H_2SO_4 als $BaSO_4$. 233 Teile $BaSO_4$ entsprechen 183 Teilen Saccharin oder 233 Teilen o-sulfaminobenzoesaurem Na. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 245 bis 247. 9/3. [Febr.] Utrecht. Pharm.-Chem. Lab.) LEIMBACH.

R. Köhler, *Vereinfachtes acidbutyrometrisches Rahmfettbestimmungsverfahren.* Zur Fettbest. im Rahm empfiehlt Vf. eine von der Firma PAUL FUNKE & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 3, in den Handel gebrachtes *Flachbutyrometer* „Zeus“. Zur Unters. werden 10 ccm Schwefelsäure, D. 1,820—1,825, 5 ccm Rahm (dickflüssiger Rahm wird nicht abgemessen, sondern auf einer besonderen Wage abgewogen), 5 ccm Wasser oder Magermilch, mit derselben Pipette wie der Rahm, abgemessen u. 1 ccm Amylalkohol in das Butyrometer gegeben u. dasselbe wie bei der Acidbutyrometrie behandelt. Nach dem Zentrifugieren ist es empfehlenswert, dasselbe in ein heißes Wasserbad zu setzen u. nochmals zu zentrifugieren. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den nach dem gewichtsanalytischen Verf. von GOTTLIEB-RÖSE recht gut überein. (Milch-Ztg. **36**. 76. 16/2.) DITTRICH.

W. H. Anderson, *Der Nachweis von Rohrzucker in Milch und Rahm.* Zum Nachweis von Rohrzucker in Milch empfiehlt Vf. besonders die Methode von CAYAUX (Pharm. Centr.-H. **39**. 503; C. **98**. II. 510) (Erhitzen von 15 ccm Milch, 0,1 g Resorcin mit 1 ccm starker HCl bis zum Kochen), welche gestattet, noch 0,2‰ Rohrzucker durch die eintretende Rotfärbung nachzuweisen; reine Milch gibt durch diese Behandlung auch bei weiterem Kochen nur eine Braunfärbung. (The Analyst **32**. 87—88. März. [6/2.*].) DITTRICH.

Heinrich Schicht und **Karl Halpern**, *Über die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Fetten.* Die Methode von SPITZ u. HÖNIG gibt in den meisten Fällen schnell zuverlässige Resultate; sie schließt aber bei der Unters. stark verunreinigter Fette bei der Extraktion des Unlöslichen aus der Seifenlsg. Fehlerquellen ein, welche durch folgende Arbeitsweise vermieden werden können: ca. 5 g des Fettes werden mit 25 ccm absol. A. u. 3 g KOH, in möglichst wenig W. gel., $^1/_2$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die Seifenlsg. mit 25 ccm einer 10%ig. KCl-Lsg. versetzt und viermal mit 200 ccm PAe., der keine über 60° sd. Anteile enthält, ausgeschüttelt. Die Auszüge werden abgedampft, der Rückstand wird in 25 ccm absol. A. gel., unter Zusatz von Phenolphthalein mit n. Lauge schwach alkal. gemacht, worauf man die Fl. mit 25 ccm der KCl-Lsg. verd. und mit 200 ccm PAe. ausschüttelt. Die letzten Reste der Seife entfernt man aus dem PAe. durch mehrfaches Waschen mit je 100 ccm 50%ig. A. Die Waschwässer werden nacheinander mit 100 ccm PAe. ausgeschüttelt, wozu man immer denselben benutzen kann. Nachdem auch diese Lsg. mit 100 ccm verd. A. gewaschen ist, vereinigt man die PAe.-Auszüge, dampft sie im gewogenen Kölbchen ab u. trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Das Unverseifbare ist in jedem Falle nach dem Wägen in einer Platinschale zu veraschen, damit man sich überzeugt, daß es aschefrei ist. Die Richtigkeit der Resultate wurde an den Sättigungszahlen der Fettsäuren kontrolliert. (Chem.-Ztg. **31**. 279—82. 16/3. Außig. Chem. Lab. v. GEORG SCHICHT. A.-G.) FRANZ.

T. R. Hodgson, *Vergleichung und Kritik der Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Cocosnußöl in der Butter.* Die VZ. hat weder qualitative, noch quantitative Bedeutung; die REICHERT-WOLLNY-Zahl gibt einen gewissen Anhalt zur Erkennung großer Mengen Cocosfett. WIGSMANN und REIJSTS Verf. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 267; C. **1906**. I. 1294) ist bei weitem das beste qualita-

tive, da die Differenz zwischen zwei Silberzahlen schon 5% Cocosfett anzeigt, ist aber als quantitatives nicht brauchbar. THORPs Verf. (The Analyst 31. 173; C. 1906. II. 461) kann zur Kontrolle herangezogen werden wie auch die Best. des Phytosterins. Die einzige exakte quantitative Methode ist die Jodabsorption. (Chem. News. 95. 121—22. 15/3.) FRANZ.

Ferdinand Jean und **C. Frabot**, *Notiz über die Fällung der färbenden Substanzen der Rotweine und den Nachweis fremder Farbstoffe.* In Abänderung der TRILLATschen Formolfällung setzten Vff. zu 50 ccm Wein 1 ccm 40%iges Formol und 4 ccm reine HCl, erhitzen einige Minuten auf dem Wasserbade, machen nach Abscheidung des Nd. leicht ammoniakalisch, verjagen das überschüssige NH_3 auf dem Wasserbade, lassen erkalten u. filtrieren. Bei reinen Naturweinen erhält man auf diese Weise ein vollständig ungefärbtes Filtrat, während dasselbe bei künstlich gefärbten Wein die Farbe des zugesetzten Farbstoffes besitzt. Vff. fordern zur Prüfung dieser Methode auf. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 52. 15/2.) DITTRICH.

Richard Bauer, *Eine expeditive Methode zum Nachweis von Galaktose und Milchzucker im Harn.* Das Prinzip des Verf. besteht darin, daß Milchzucker und galaktosehaltiger Harn direkt mit HNO_3 oxydiert und die aus dem Zucker entstandene Schleimsäure abgeschieden wird. — 100 ccm Harn werden mit 20 ccm reiner, konz. HNO_3 (D. 1,4) versetzt u. im sd. Wasserbad auf 20 ccm eingedampft. Der in der Kälte rasch zunehmende Nd. von *Schleimsäure* wird nach Verdünnen mit W. abfiltriert, getrocknet und gewogen. Bei Harnen, die weder Galaktose, noch Milchzucker enthalten, wird niemals ein Nd. von Schleimsäure erhalten. Ist die D. des Harnes höher als 1020, so muß 25—30 ccm HNO_3 zugesetzt werden. Nach dem angegebenen Verf. erhält man Schleimsäure, wo der Harn mindestens 1% Galaktose enthält. Enthält der Harn weniger Galaktose, so dampft man nebeneinander mehrere Harnportionen unter HNO_3-Zusatz auf je 20 ccm ein, vereinigt die eingedampften Fll. u. dampft sie weiter ein, bis die braunen Dämpfe sich entwickeln. So kann man 0,5%, auch 0,25% Galaktose als Schleimsäure nachweisen. Die Schleimsäuremengen betragen oft 70—80%, manchmal nur 50—60% der im Harn enthaltenen Galaktosemengen. Das Verf. kann auch zum Nachweis von Milchzucker im Harn verwendet werden. — Galaktosehaltige Harne zeigen, mit Hefe versetzt, nach 6 Stunden keine oder nur geringe Gärung; später beginnt eine langsame, aber deutliche Gärung. Enthält der Harn neben Galaktose auch Dextrose, so vollzieht sich die Gärung rascher, und es vergärt nicht nur die Dextrose, sondern auch die Galaktose. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 158—66. 16/3. [5/2.] Wien. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Coppalle, *Über Lithoponeanalyse.* Auf Grund seiner Erfahrungen gibt Vf. folgende Anweisung zur Unters. von Lithopone. Qualitative Prüfung: Durch Kochen mit Salzsäure u. Zugabe von h. W. erkennt man die Ggw. von H_2S u. von Unl.; den einen Teil der Lsg. untersucht man auf Ba, den anderen auf Zn, Al, Ca und Mg, welche als Verfälschungen vorhanden sein können. Quantitative Analyse. Lösliche Salze: Man zieht 2 g mit h. W. aus und bestimmt sie im Filtrat. Feuchtigkeit wird in 2 g durch Trocknen bestimmt. Unlösliches: Man behandelt 2 g erst in der Kälte, dann in der Hitze mit starker HNO_3, gibt HCl hinzu, dampft langsam auf ein kleines Volumen ein, filtriert nach Zugabe von W. ab und trocknet den Rückstand, welcher aus $BaSO_4$ besteht und dem Gesamtbaryt entspricht. Bei einem Barytgehalt von 66—68% muß man auf Zusatz von Kaolin prüfen. Gesamtzink: Das Filtrat von Ba fällt man mit Na_2CO_3 u. wiegt den Nd. ohne Rücksicht auf Beimengungen; nur wenn große Genauigkeit erforderlich

ist, bestimmt man Zn in einer besonderen Portion volumetrisch. Zinksulfid: Im Filtrat von Zink fällt man nach Ansäuern mit HCl die H_2SO_4 durch $BaCl_2$ und berechnet aus dem gefundenen Gesamt-S durch Multiplikation mit 3,03 die vorhandene Menge Zinksulfid, ZnS. Zinkoxyd: Man multipliziert die aus dem gefundenen S berechnete Menge ZnS mit 0,835 u. zieht diese Zahl von dem Gesamtzink ab. Bariumcarbonat: 2 g werden mit verd. HCl ausgezogen u. das Filtrat mit einigen Tropfen H_2SO_4 gefällt; die gefundene Menge $BaSO_4$ multipliziert mit 0,845 gibt den Gehalt an säurelöslichem Ba. Bariumsulfat: Man zieht das Gewicht des eben gefundenen $BaSO_4$ von dem ursprünglich erhaltenen Unl. ab, die Differenz entspricht dem Bariumsulfat. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 62—65. 15/2.) Dittrich.

Clayton Beadle, *Rasche Methoden zur Bestimmung des Harzes in Papier.* Vf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Best. des *Harzes* in Papier und schlägt folgendes, von ihm ausgearbeitetes Verf. vor: 0,1 g Papier werden in einem Reagensglase mehrmals mit je 2 ccm absol. A. in der Wärme extrahiert und die Auszüge vereinigt. Hierauf gibt man die auf 15° abgekühlte Lsg. in ein zweites Reagensglas zu einer bestimmten Menge dest. W. und läßt das sich ausscheidende Harz 10 Minuten absitzen. Die Menge desselben wird aus Vergleichsverss. mit einer 0,1%igen alkoh. Harzlsg. ermittelt. Die Fehlergrenze der Methode beträgt 0,1%. Zur Unterscheidung des Harzes der Faser von dem durch die Leimung in das Papier gelangten, schließt sich Vf. der von Strachan modifizierten Hertzbergschen Ätherprobe an. (Chem. News 95. 87—89. 22/2.) Groschuff.

Vamvakas, *Neßlersches Reagens zur Charakterisierung der Gelatine.* In Fortsetzung seiner Unters. über die Anwendung des Nesslerschen Reagens (S. 676) zeigt Vf., daß dasselbe besonders mit Gelatine sehr charakteristische Ndd. gibt. Behandelt man 10%ige Gelatinelsg. (D. 1,032) mit Nesslerschem Reagens, so erhält man allmählich — beim Kochen sofort — einen glänzenden, in verdünnterer Lsg. mehr matten, bleigrauen Nd., auch wenn man dem Reagens etwas Weinsäure zusetzt; letzteres ist besonders für Gelatine charakteristisch, u. man kann auf diese Weise leicht auch Zusätze von Gelatine zu Gummi-, Zucker- etc. Lsg. erkennen. (Ann. Chim. anal. appl. 12. 58—59. 15/2. Canea.) Dittrich.

Technische Chemie.

W. J. Lenze, *Ein neuer Essigbildner* (siehe S. 515 u. 912). Vf. widerlegt die Bedenken (gleichmäßige Berieselung und ergiebige Luftzufuhr), die gegen seinen Kammerapp. laut wurden. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 31. 270. 13/3. [24/2.] Münster i. W.) Groschuff.

A. Muntz u. **E. Lainé**, *Die Abwässerreinigung.* Vff. berichten über ihre Verss. mit einem sogen. biologischen Körper, welcher, ähnlich wie die „bakteriologischen Körper“, in England und den Vereinigten Staaten betrieben wurde. Der Probekörper bestand aber hier statt aus Koks aus schwammigem Torf aus den Torfstichen des Sommegebiets. Dem Torfe war Kreidepulver, um seine Acidität abzustumpfen, und Gartenerde beigemengt; er wurde mit nitrifizierenden Organismen geimpft. Behufs leichten Abflusses der gereinigten Abwässer u. behufs Zirkulation der Luft wurde der Torf auf eine Lage Kies gebracht. Das Abwasser wurde durch eine besondere Vorrichtung auf dem Torfkörper fein verteilt; es bestand aus einem Gemisch von Kanalwasser, Flußwasser und dem Abwasser einer Gerberei und wurde vorher einer anaeroben Fäulnis, ähnlich der in Septiktanks sich abspielenden, unter-

worfen. Im Torfkörper verblieben die gefaulten Abwässer 3 Stdn. Nach ihrem Ablauf aus den Torfkörpern war NH_3 fast völlig aus ihnen verschwunden, der organische N um $^4/_5$ vermindert, die Oxydierbarkeit auf $^1/_5$—$^1/_3$ der ursprünglichen herabgedrückt. Die gereinigten Abwässer waren reich an Nitrat-N. Die erhaltenen Fll. waren klar, leicht gelblich gefärbt. Die Torfkörper scheinen lange ihre Wirksamkeit beizubehalten; Vff. verfügen nur über Erfahrungen, die sich auf den Sommer erstrecken, da im Winter die Verss. unterbrochen wurden.

Bemerkt wird, daß mehr als die Hälfte des verschwundenen NH_3 in Form von gasförmigem N entwichen war, was Vff. auf Organismen zurückführen, die oxydierend wirken. Die Verss. werden noch nach anderer Richtung fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 466—70. [4/3.].) Proskauer.

Tjaden u. **Graepel**, *Die Bremischen Abwässer und ihre Beseitigung.* Vff. erläutern die Entw. der Abwasserbeseitigungsfrage in Bremen; sie beschreiben die zur Zeit für die Abführung der Abwässer bestehenden Anlagen (Absitzbecken), geben die Resultate der Bestst. der Abwassermengen, der Zus. des Abwassers, der Leistungsfähigkeit der jetzigen Reinigungsanlagen an u. beschreiben die Beschaffenheit der Vorfluter ober- u. unterhalb des Eintritts der mechanisch geklärten Abwässer. Sie gehen dann zu ihren Verss. über die anderweitige Reinigung des Abwassers in verkürzten Absitzbecken u. mittels des biologischen (Tropfkörper-) Verf. über. Die Arbeit schließt mit Vorschlägen für die zukünftige Beseitigung der bremischen Abwässer.

Aus den einzelnen Kapiteln sei folgendes hier erwähnt: In den jetzt bestehenden Klärbecken der Blocklander Reinigungsanlage werden $^2/_3$ der im Rohwasser vorhandenen Schwebestoffe entfernt, die gel. Stoffe werden nicht beeinflußt. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Becken darf 20 mm in der Sekunde betragen, ohne daß der Kläreffekt beeinträchtigt wird. Die Schwebestoffe des abfließenden W. sedimentieren sehr langsam. Der Klärschlamm enthält beträchtliche Mengen Fettstoffe, die sich beim Lagern des Schlammes rasch zersetzen.

Trotz seines geringen Gehaltes an Schwebestoffen bedarf das Bremische Abwasser noch einer weitgehenden Befreiung von denselben, wenn es auf *Tropfkörpern* gereinigt werden soll. Als Material zu diesen Körpern ist Schlacke aus Müllverbrennungsöfen gut tauglich, wenngleich auch Ziegelsteinbrocken verwendet werden können. Die Leistungsfähigkeit dieser ist aber eine etwas geringere, auch ist ihre Haltbarkeit nicht so groß. Die Verwendung von Hohofenschlacke erfordert Vorsicht. Tropfkörper von 2 m Höhe vertragen eine Beschickung bis zu 1,5 cbm auf den qm Grundfläche. Die Bedeckung der Oberfläche mit einer Schicht feineren Materials ist unzweckmäßig. Die Abflüsse aus den Körpern enthalten noch flockige Schwebestoffe, welche zwar wenig offensiv sind, aber beseitigt werden müssen, wenn der Vorfluter rein gehalten werden soll. (Arbb. Kais. Ges.-A. **25**. 1—76. Bremen. Deputat. f. das Gesundheitswesen u. der Baudeputat.) Proskauer.

Löffler u. **Kerp**, *Sammlung von Gutachten über Flußverunreinigung. XIX. Gutachten des Reichsgesundheitsrates, betreffend die Reinigung der Kanalisationswässer der Stadt Bad Harzburg in einer nach dem biologischen Verfahren eingerichteten Kläranlage und die Einleitung der gereinigten Abwässer in die Radau.* Die für Harzburg zu errichtende Kläranlage soll aus Tropfkörpern bestehen, welche aus groben Schlacken der Mathildenhütte aufgebaut werden; vorher wird das Abwasser einen Vorklärer passieren. Es kommen bei maximaler Belastung der Anlage auf 1 qm $^1/_2$ cbm und auf den cbm Oxydationskörper $^1/_3$ cbm Abwasser. Bei der Beurteilung der projektierten Kläranlage steht in Frage, ob die Anlage bei nur einer Stufe von Oxydationsbeeten mit einer Oberfläche von 2000 qm u. einem Inhalt von

3000 cbm genügen wird, oder ob noch eine zweite Stufe von Oxydationsbeeten erforderlich sein, oder ob noch außerdem auf eine natürliche Nachrieselung Bedacht zu nehmen sein wird. Die Beurteilung dieser Fragen wird dadurch erschwert, daß die Menge u. die Konzentration der Abwässer Harzburgs zu keiner Jahreszeit sich auch nur annähernd schätzen und daher die Beanspruchung der Reinigungsanlage nur schwer voraussehen läßt. Erst auf Grund der Ergbnisse einer längeren Beobachtung hinsichtlich der chemischen und bakteriologischen Beschaffenheit der Abwässer und des Vorfluters (Radauwasser) kann endgültig entschieden werden, ob die Anlage in ihrer Einrichtung und ihrem Umfange genügen wird, oder ob noch eine zweite Stufe von Oxydationsbeeten erbaut werden muß, oder ob außerdem noch auf eine Nachrieselung Bedacht zu nehmen sein wird. Eine Schädigung der Fischerei durch die auf biologischem Wege hinreichend gereinigten Abwässer der Stadt Harzburg ist nicht zu befürchten. Die schon jetzt bestehende Möglichkeit, daß Krankheitserreger durch die Abwässer von Harzburg der Radau, namentlich zu Epidemiezeiten, zugeführt werden, wird durch die geplante Kanalisation von Harzburg und durch die biologische Reinigung der dortigen Abwässer nicht beseitigt. Es ist daher zu empfehlen, daß die gesamten Abwässer beim Auftreten von Typhus oder Cholera unter sachverständiger Leitung desinfiziert werden. Hierfür wird Chlorkalk empfohlen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **25**. 77—98.) Proskauer.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalkes.* Bericht über die Fortschritte des letzten Jahres. (Chem.-Ztg. **31**. 199—203. 23/2.) Geitz.

J. D'Ans, *Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik."* Vf. hat in der Arbeit von Rohland (S. 139) einige ungenaue Angaben von Tatsachen gefunden, die die ganzen Betrachtungen wertlos machen. So haben z. B. van't Hoff u. Just (Sitzungsber. K. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 255; C. **1903**. I. 900) nicht beobachtet, „daß der auf 300—400° erhitzte Gips schneller als der auf 200° erhitzte abbindet", sondern teilen l. c. gerade das Gegenteil davon mit. Dann sucht Vf. aber noch zu beweisen, daß aus den Unterss. von van't Hoff und seinen Mitarbeitern über die Beziehungen der verschiedenen Gipsmodifikationen zueinander ohne weiteres gefolgert werden muß, „daß die B. einer anhydrischen Modifikation des Ca-Sulfats im Kolonnenapp. einer Ammoniaksodafabrik" auch unterhalb 130° erfolge, u. „daß diese die Eigenschaft des Estrichgips vollständig besitze". Wir kennen ein Halbhydrat, $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$, bei höherer Temperatur aus Gips gebildet und im Handel als Stuckgips bekannt. Es geht bei genügender Erhitzungsdauer auf Temperaturen über 63,5°, bei Ggw. fremder Salze sogar bei noch niedrigerer Temperatur, ohne weiteres in ein l. Anhydrit über, das noch rascher als Stuckgips abbindet, gegenüber Anhydrit labil, gegenüber Halbhydrat aber stabil ist.

Schließlich hält Vf. es für zwar theoretisch denkbar, aber praktisch unmöglich, daß „sich unterhalb 107,3°, dem Umwandlungspunkte des Dihydrats in das Hemihydrat, das Dihydrat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, bilden" könnte. (Z. f. angew. Ch. **20**. 361—63. 1/3. [29/1.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) Leimbach.

Hugo Hermann, *Die Fundamentaleigenschaften der Tone.* Vf. beklagt zunächst, daß einzelne wichtige Begriffe, wie Plastizität, Bindevermögen, nicht genügend präzisiert sind, und bespricht dann zusammenfassend diejenigen Theorien über die Ursachen der Eigenschaften der Tone, welche wenigstens bis zu einem gewissen Grade auf experimenteller Grundlage stehen, sowie die Eigenschaften flüssiger Tonemulsionen und des steifen Tonbreies. (Die Chem. Ind. **30**. 78—85. 15/2.) Groschuff.

Claessen, *Herstellung von nitrierten Geweben für Filtrierzwecke.* Farbige Baumwollgewebe werden durch HNO_3—H_2SO_4 nur oberflächlich nitriert u. sind deshalb nicht vollkommen säurebeständig. Völlig säurebeständige Filtertücher erhält man durch Verweben von Nitrocellulosefäden. (Z. f. angew. Ch. **20**. 316—17. 22/2. [15/1.].)
BLOCH.

K. Luck, *Über ein neues reduzierendes Ätzverfahren auf Färbungen von Thioindigorot und Indigoblau.* Das gegen oxydierende Ätzen resistente Thioindigorot ist durch alkal. Hydrosulfit ätzbar. (Färberzeitung **18**. 33—34. 1/2. 81—82. 15/3.)
BLOCH.

Franz Erban u. Arthur Mebus, *Über den Einfluß der Halogenwasserstoff- und -sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung beim Oxydieren und Dämpfen.* Zur Erzeugung von Oxydations- u. Dampfanilinschwarz existieren außer für salzsaures Anilin auch für Anilinfluorid einige Rezepte. Die Vff. prüfen das Verhalten von *Brom* u. *Jod* bei der Anilinschwarzbildung, und zwar die Verwendung ihrer *Sauerstoffsäuren* als Oxydationsmittel an Stelle der Chlorate, die Substitution von salzsaurem Anilin durch dessen *Bromid* und *Jodid* und die gleichzeitige Verwendung von Anilinbromid oder -jodid neben Bromaten oder Jodaten. Die Verss. ergaben, daß ein Ersatz der Chlorate als Oxydationsmittel durch Bromate oder Jodate wegen des ganz abweichenden Verlaufs der Oxydation unter meist schon in der Kälte erfolgender B. von braunen, chinonartigen Körpern ausgeschlossen ist, u. daß außer den bisher bekannten SS. nur noch HBr innerhalb gewisser Grenzen Anilinschwarz gibt, während bei HJ keine Schwarzbildung mehr stattfindet. (Färberzeitung **18**. 50—53. 15/2. 66—70. 1/3. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe von SUIDA an d. Techn. Hochschule.)
BLOCH.

K. B. Lehmann, *Vergleichende Untersuchungen über die hygienischen und technischen Eigenschaften glatter, weißer Leinwand und Baumwollgewebe.* Die Unterss. erstreckten sich auf 18 Stoffe, welche auf makroskopische und mkr. Struktur, chemische Eigenschaften (Zus., Rk.), mechanische Grundeigenschaften (wie mkr. Aussehen, Fadenzahl, Dicke, Flächengewicht, Luftgehalt im appreturfreien Zustande), Bleichung und Appretur, Verhalten zum gasförmigen und tropfbar flüssigen W., Adhäsion, Abnutzbarkeit, Zerreißfestigkeit, Luftdurchlässigkeit, Porengröße, Verhalten in der Wärme, die Absorption von Gasen, Verhalten gegen anfliegenden Schmutz und Haften von Bakterien untersucht wurden. Am Schlusse werden die Vorzüge der Leinenfaser vor der Baumwolle für bestimmte Verwendungen zusammengestellt. — Von den chemischen Ergebnissen sei erwähnt der Befund an Asche in der Leinwand (0,3 %) u. in der Baumwolle (0,34 %), an Ätherextrakt (0,17, bezw. 0,25 %) u. an Eiweißstoffen (N × 6,25) (0,35, bezw. 0,4 %, auf lufttrockene Substanz bezogen). Als einigermaßen geeignet für die Unterscheidung von Baumwolle und Leinwand erwiesen sich unter den chemischen Rkk. die BÖTTGERsche Fuchsin- oder Alkaliprobe, das Verhalten zu konz. H_2SO_4 u. die optische Probe mit dem von Appretur befreiten, dann mit Öl durchtränkten Gewebestück. (Arch. f. Hyg. **60**. 191—260. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 180 070 vom 1/9. 1904. [28/12. 1906].

John Shields, Willesden Green, *Vorrichtung zum Reinigen heißer Gase, namentlich schwefliger Säure.* Diese Vorrichtung ermöglicht die *Reinigung* der

schwefligen Säure durch Filtration ohne vorherige Abkühlung und unmittelbar danach die Oxydierung in den Bleikammern ohne jede Wiedererwärmung der Gase, und besteht aus einer Kammer, vorzugsweise mit konischem Boden, in die von oben her das Filtermaterial (z. B. *Kiesabbrände*) eingeführt wird, das die Gestalt eines Doppelkonus annimmt und unten durch eine Schnecke oder dergl. ununterbrochen dem Zulauf entsprechend abgezogen wird. Das zu filtrierende Gas gelangt durch ein Rohr direkt in einen durch eine wagerechte Scheibe abgedeckten Hohlraum in der Mitte des Haufens, ohne erst durch einen Rost oder zwischen Stäben oder Trägern, die bei bekannten Reinigungsvorrichtungen das Filtermaterial tragen und zurückhalten, hindurchzustreichen, und entweicht am oberen Ende des doppeltkonischen Haufens. Dabei wird Asche und Staub, die das Gas mitbringt, durch das ununterbrochen niedersinkende, unten abgeführte und oben sich immer wieder erneuernde Filtermaterial ununterbrochen mit fortgenommen. Die Gase können daher hier stets frei eintreten, wie lange auch die Filtervorrichtung in Arbeit gehalten wird.

Kl. 12i. Nr. 180071 vom 1/9. 1904. [28/12. 1906].

John Shields, Willesden Green, *Verfahren zur Reinigung von schwefliger Säure für den Bleikammerprozeß.* (Vgl. vorsteh.) Wie bereits dem vorsteh. Pat. zu entnehmen ist, werden bei der *Schwefelsäurefabrikation* zum Zwecke der Reinigung die h. *Kiesofengase*, namentlich solche aus mechanischen Kiesöfen, die große Staubmengen aus den Öfen mit sich führen, unmittelbar im Gegenstrom durch in bestimmter Weise angeordnetes und sich ständig erneuerndes, körniges Filtermaterial geführt und darauf in bekannter Weise in Bleikammern mit Hilfe von salpetriger S. in Schwefelsäure umgewandelt. Durch die angegebene Art der Anordnung des Filtermaterials ist die Möglichkeit gegeben, die h., schwefligsauren Gase durch Filtration zu reinigen, ohne daß sie sich dabei erheblich abkühlen. Die Gase können dann ohne weiteres, also ohne daß eine Wiedererhitzung nötig wäre, in die Bleikammern, bezw. zunächst in den Gloverturm geleitet werden, da sie nur einen sehr geringen Wärmeverlust erleiden.

Kl. 12k. Nr. 176616 vom 30/4. 1905. [29/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175401 vom 6/10. 1903; vgl. C. **1906**. II. 1148.)

Gilbert Ward Ireland und **Herbert Stanley Sugden**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf.* Da die dem Verf. des Hauptpat. und des ersten Zus.-Pat. Nr. 180141 (vgl. nachstehend) zugrunde liegende Rk. exothermisch ist, so steigt die Temperatur, nachdem die Rk. einmal im Gange ist, leicht über die zulässige Maximaltemperatur von 500°, u. man muß durch erhöhte Dampfzufuhr die Temperatur im Ofen erniedrigen. Es genügt, wie sich ergeben hat, die bei der Rk. frei werdende Wärme vollkommen, nach vollständiger Einleitung der Rk. den Umwandlungsprozeß des Stickstoffs ohne äußere Zufuhr von Wärme aufrecht zu erhalten, u. verfährt man nun wie folgt: Man setzt den Ofen in der früher beschriebenen Weise durch Einleiten eines auf etwa 400° überhitzten Luftwasserdampfgemisches in Gang, u. wenn die Rk., bzw. die B. von Ammoniak regelrecht eingetreten ist, was sich durch ein Steigen der Temperatur im Innern des Ofens bemerkbar macht, so wird die äußere Zufuhr von Wärme abgeschnitten und als Mittel zur feuchten Oxydation des Kohlenstoffs Luft und Wasser in Gestalt eines sehr feinen Nebels bei gewöhnlicher Temperatur in den Ofen eingeführt. Diese Arbeitsweise hat nicht nur den Vorzug großer Ersparnis an Feuerungsmaterial zur Erzeugung des Dampfes und der überhitzten Luft, sondern es zeigt sich dabei, daß die Temperatur nicht mehr „durchgeht“, indem der Ofen

stundenlang ohne Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln bei der gleichen u. richtigen Temperatur verbleibt.

Kl. 12k. Nr. 180141 vom 6/10. 1903. [4/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175401 vom 6/10. 1903; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 176616 vorsteh.)
Gilbert Ward Ireland u. **Herbert Stanley Sugden**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzte kohlenstoffhaltige Materialien.* Es hat sich ergeben, daß wie Torf auch andere kohlenstoffhaltige Materialien, wie Koks, Steinkohle, Braunkohle, Holz u. dgl. zur Herst. von *Ammoniak* in großen Mengen nach dem Verf. des Hauptpat. und des Zus.-Pat. 176616 dienen können. — Hierbei ergibt eine Temperatur von etwa 400° die besten Resultate, jedoch liefern die zwischen den Grenzen 300° und 500° gelegenen Temperaturen auch noch kommerziell verwertbare Ausbeuten. Oberhalb 500° sinkt jedoch der prozentuale Ertrag zu unverwendbaren Mengen innerhalb der nächsten 50°. Außer Ammoniak werden hierbei noch wertvolle Nebenprodd., z. B. *Teer* und *KW.-stoffe*, *Essigsäure* etc., gebildet, die in geeigneter Weise aufgefangen und verarbeitet werden.

Kl. 12k. Nr. 180118 vom 10/10. 1905. [4/1. 1907].
Otto Schmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur.* Nach Pat. 176080 (vgl. C. **1906**. II. 1670) sind die Erdalkalimetalle, besonders das Magnesium, vorzügliche Hilfsmittel, um den Stickstoff der Luft mit dem Kohlenstoff bei Ggw. von Alkalicarbonat zu Cyanalkali zu vereinigen, doch gestattet diese Methode nur höchstens eine dem angewandten Erdalkalimetall äquivalente Menge Stickstoff in Cyanalkali zu verwandeln. — Es wurde nun gefunden, daß bei Ersatz des Alkalicarbonats durch *Alkalimetall* eine fast beliebige Menge Stickstoff in *Alkalicyanid* verwandelt werden kann. Das *Erdalkalimetall*, im besonderen das *Magnesium*, wirkt offenbar als Kontaktsubstanz und veranlaßt eine rasche und energische Stickstoffabsorption bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Die Rk. wird wahrscheinlich durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2,$$
$$Mg_3N_2 + 2\,Na\ (\text{Na im Überschuß}) + 2\,C = 3\,Mg + 2\,NaCN.$$

Es gelingt auf diese Weise, das angewandte Natrium nahezu quantitativ in *Cyannatrium* zu verwandeln. Gegenüber dem beschriebenen Verf. nach Pat. 176080 erfordert dieses eine weit geringere Menge Magnesium. Es gelingt z. B. bei Anwendung von 1 Mol. Magnesium auf 4 Mol. Natrium leicht, eine nahezu völlige Umwandlung von Natrium in Cyannatrium zu erzielen.

Kl. 12n. Nr. 179305 vom 11/12. 1903. [3/12. 1906].
Carl Luckow, Köln a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung schwer löslicher Verbindungen der destillierbaren Schwermetalle.* Schwerlösliche Oxyde und Salze der destillierbaren Schwermetalle, mögen letztere nun vererzt, roh, rein oder legiert sein, werden dadurch hergestellt, daß man unter möglichstem Ausschluß der atmosphärischen Luft und anderer Gase, also im luftleeren, bezw. gasleeren oder vielmehr luftverdünnten, bezw. gasverdünnten Raume diese Metalle verdampft und die entsprechenden Metalldämpfe in *Wasser* oder wss. Lsgg. zweckdienlicher Substanzen einleitet, wobei von diesen Fll. die Metalldämpfe verschluckt und in Gestalt der gewünschten Verbb. gefällt werden. Die Art der darzustellenden Verbb. bestimmt, ob die Metalldämpfe von W. oder *wässerigen Lösungen*, von *Salzen*, *Säuren*, *Basen* etc. absorbiert werden sollen. Damit die Temperatur der Kondensationsbäder möglichst niedrig gehalten werden kann, und demgemäß die Ver-

dunstung, bezw. Verdampfung aus denselben (hauptsächlich Wasserdampfbildung) unbeschadet der Absorption der Metalldämpfe, in mäßigen Grenzen bleibt, werden die Bäder abgekühlt. Die Abkühlung geschieht am zweckmäßigsten durch einen ständigen Umlauf der Fll., indem diese nebst den Prodd. aus dem Kondensator (Fällraum) in einen geräumigen Badbehälter fließen, auf dessen Boden sich die Prodd. als feinverteilte Ndd. von ausgezeichneter Reinheit absetzen, alsdann in einen Kühlbehälter und von dort aus wieder in den Kondensator gepumpt werden, in welchem sie in möglichst feiner Verteilung herabströmen. Der Kühlbehälter oder die Pumpe können auch als Regeneratoren für die Bäder dienen, um die aus den Lsgg. austretenden Stoffe fortlaufend oder nach u. nach durch Zugabe frischer Mengen der Bädersubstanzen wieder zu ersetzen. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von *Bleiweiß* aus *Sodalsg.* und *Bleidämpfen.*

Kl. 12o. Nr. 181509 vom 4/8. 1905. [15/2. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 177053 vom 13/7. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1789.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd.* Das Verfahren des Hauptpat. zur Entw. von gasförmigem *Formaldehyd* aus polymerisiertem Formaldehyd besteht darin, daß man alkalisch reagierende Metallsuperoxyde in Ggw. von W. auf polymerisierten Formaldehyd einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß man zu demselben Zwecke und mit demselben Erfolg auch die sich von den alkalisch reagierenden Metallsuperoxyden ableitenden Persäuresalze, wie z. B. *Perborate, Pertitanate,* oder die Alkali- und Erdalkalisalze der *Pervanadinsäure, Peruransäure, Perzirkonsäure, Permolybdänsäure* etc., verwenden kann. Die Entw. des Formaldehyds kann durch Zusatz von alkalisch reagierenden Substanzen, wie beispielsweise Pottasche, Natriumhydroxyd, Kalk etc., beschleunigt werden.

Kl. 12q. Nr. 179591 vom 17/9. 1904. [7/12. 1906].

Ernst Ziegler, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates, bezw. zur Gewinnung von freiem Lecithin.* Zur Herst. eines lecithinhaltigen Präparates, bezw. zur Gewinnung von freiem Lecithin werden *Getreidekeime*, insbesondere *Weizenkeime*, nach dem Entfernen der in ihnen enthaltenden Feuchtigkeit mit Aceton, Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äther entölt u. mit 90—95%ig. Äthyl- oder Methylalkohol extrahiert, worauf man entweder den alkoh. Auszug durch Eindampfen, zweckmäßig im Vakuum, möglichst vom Alkohol befreit, so daß man eine im wesentlichen aus Lecithin, Zucker und Eiweiß bestehende M. erhält oder zwecks Isolierung des freien *Lecithins* das vorstehende Gemisch in 60 bis 80%ig. Äthylalkohol löst und das Lecithin aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von Mineralsalzen, z. B. Chlorbarium, ausfällt und gegebenenfalls in bekannter Weise weiter reinigt.

Kl. 16. Nr. 179934 vom 29/1. 1905. [28/12. 1906].

Traugott Kalinowsky, Biebrich a. Rh., *Verfahren zum Zerkleinern von Thomasschlacke durch Wasserdampf.* Das Verf. bezweckt insbesondere die Zerkleinerung *kalkarmer Thomasschlacken* mittels hochgespannten Dampfes ohne besondere Anlagen und Kosten für die Erzeugung des Dampfes, so daß sich das Verf. äußerst einfach und wirtschaftlich gestaltet. Dasselbe besteht darin, daß die zu zerkleinernde Schlacke in fl. Zustande in einen geschlossenen Behälter gebracht u. darin vor der Erstarrung mit Wasser bespritzt wird. Der sich hierbei durch den Wärmeaustausch zwischen der Schlacke und dem W. bildende Wasserdampf wirkt dann in hohem Maße zerteilend auf die Schlacke ein.

Schluß der Redaktion: den 25. März 1907.

Zur Gründung einer Fabriks-Filiale in Österreich

ist eine fast kostenlose

constante Wasserkraft

mit zwei Gebäuden und Stallung und ca. 1 Hectar Grund, an einer bayerischen Einbruchstation in Österreich gelegen, sehr preiswert **zu verkaufen.** Interessenten wollen sich unter **M. M. 9219** an **Rudolf Mosse, München** wenden. [173]

Die chemische Fabrik

der Firma Carl vom Bauer in Gruiten

bei Haan gelegen, soll mit sämtlichen Maschinen, elektr. Licht-Anlage und sonstigem Inventar

billig verkauft ev. auch vermietet werden.

Dieselbe ist eingerichtet zur Fabrikation von Kupfer-Vitriol, Pikrin-Säure und hat vollständige Kondensations-Einrichtung für Salpetersäure. Die Fabrik eignet sich auch zu jeder anderen gewerblichen Anlage. Näheres durch den Liquidator **Herm. Flockenhaus, Elberfeld.** [171]

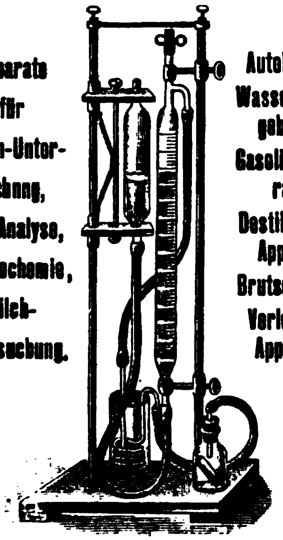
Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Luhme & Co., Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.

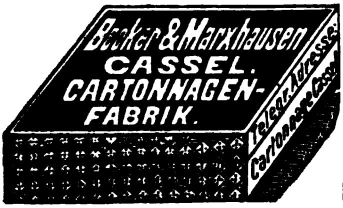


Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.



[154]

Wer verkauft Amid

zur Sacharinfabrikation, um Kalihypermangan zu ersparen. Offert. sub. „Cala“ an die Ann.-Exp. L. u. E. Metzl & Co., Warschau erbeten. [174]

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft

sämtl. Jahrg. evtl. einzeln sucht **Rich. Auerbach,** Buchhdlg., **Steglitz.** [175]

Chemiker als Teilhaber

gesucht von einer Fabrik der Gasbranche (möglichst unverheiratet). Erforderliches Kapital 20- bis 30000 Mk. nach und nach einzahlbar gegen hypothekar. Sicherstell. Dr. phil. bevorzugt. Gefl. Offert. an das **Acetylen-Werk Neu-Hardenberg (Mark)** [176]

Für Neuanlagen.

Elektrische Energie

für Nachtbetrieb in großen Quantitäten außerordentlich billig abzugeben. Sonstige Verhältnisse außerordentl. günstig. Näheres unter **B. L. 3613** durch **Rudolf Mosse, Breslau.** [169]

Braunstein bis 95 %, Flußspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,

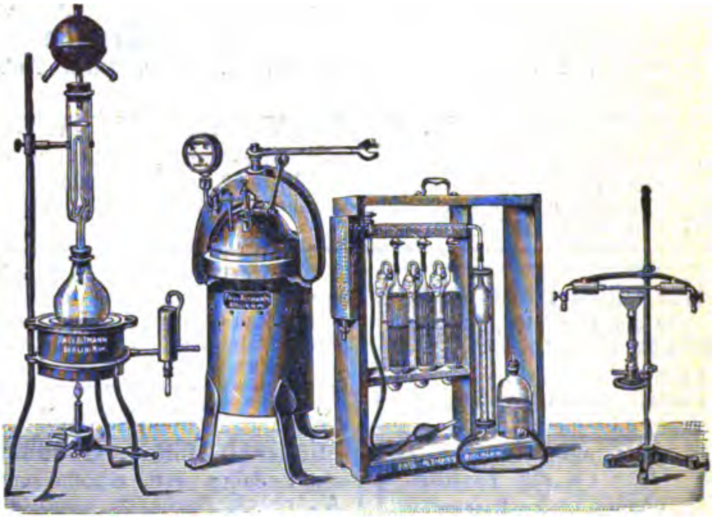
Arnstadt i. Th. [184]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen	Eis- u. Kühlmaschinen	Kesselschmiede-Arbeiten	Vakuum-Apparate
Dampfüberhitzer	Extraktions-Apparate	Kompressoren	Vakuum-Trockenschränke u.-Trockenapparate
Dampfkessel	Filterpressen	Luftpumpen	Vorwärmer
Destillierblasen	Gas-Kompress u. -Verflüssigungspumpen	Membranpumpen	Wasserreinigungen
Duplexpumpen	Hydraulische Pressen	Pumpen aller Art	Wasserhaltungen usw.
Eisenguss aller Art	Hydraul. Pumpwerke	Rührwerksapparate	

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

„Chemisches Zentralblatt"

komplette Serien sowie einzelne Bände **sucht stets zu kaufen**

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen. Anfragen werden prompt beantwortet. [159]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 16.
S. 1165—1282.

1907. Bd. I.
17. April.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Pfyl (B.), Absorptionsapp. 1165.
Brownlee (R. H.), App. für die Elektrolyse von HCl 1165.
Küch (R.) u. Retschinsky (T.), Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe 1166.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Pellat (H.), Konstit. des Atoms 1166.
Andrejew (I.), Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle 1167.
Gold (E.), Geschwind. der negativen Ionen in Flammen 1167.
Enrud (G.), Atomenergie der Gase 1168.
de Broglie (M.), Bildung von Elektrizitätszentren von geringer Beweglichkeit in Gasen 1169.
Demole (E.), Latentes photograph. Bild 1169.
Amar (J.), Refraktion 1169.

Anorganische Chemie.

Fischer (F.) und Marx (H.), Thermische Bildung von Ozon, NO u. H_2O_2 1170.
Thomlinson (J. C.), Schwefel 1170.
Rankin (G. A.), Einw. von Licht auf S 1171.
v. Fedorow (E.), Polymorphe Modifikationen des Jods 1171.
Grau (A.) und Russ (F.), Luftverbrennung im elektr. Flammenbogen 1171.
Warburg (E.) und Leithäuser (G.), Oxydation des N bei der Wrkg. der stillen Entladung auf Luft 1173.
Kurnakow (N.) u. Shukowski (G.), Merkuride von Cs und Rb 1173.
Schulze (G.), Spannungsgefälle an Aluminiumanoden 1174.
Hauser (O.), Darst. der Oxysulfide von Zr und Th 1174.
Law (H. D.) u. Perkin (F. M.), Darst. von Chromyldichlorid 1175.
Richards (Th. W.) und Behr jr. (G. E.), Elektromotorische Kraft von Eisen; Einfl. von okkludiertem H 1175.
Becquerel (H.), Phosphorescenz von Uransalzen in fl. Luft 1176.
Eve (A. S.), Absorption der γ-Strahlen von radioaktiven Stoffen 1176. — Verhältnis

der Aktivitäten von Radium und Thor 1176.
Hers (W.) und Guttmann (A.), Wismutoxydulverbb. 1177.
Zeisel (S.) und Nowack (A.), Palladiumhydroxammine 1177.
Willows (R. S.), Elektr. Widerstand von Legierungen 1177.

Organische Chemie.

Brühl (J. W.), Optische Wrkgg. aneinanderstoßender ungesätt. Atomgruppen 1178.
Tschugajew (L.), Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbb. 1178.
Fournier (H.), Umwandl. der prim. gesätt. Alkohole in einbasische Säuren 1179.
Dewar (J.) u. Jones (H. O.), Eisencarbonyl; Einwirkung von Licht und Wärme auf Eisencarbonyle 1179.
Freundler (P.), Halogenderivate des Acetaldehyds 1180.
Freundler (P.) u. Ledru, Bromierung des Paraldehyds. Bromacetal 1180.
Stewart (A. W.), Wrkg. der Ungesättigtheit und der Stereoisomerie auf Absorptionsspektren und Drehungsvermögen 1181.
Darzens (G.), Katalyt. Hydrierung der ungesätt. Ester 1181.
Karandejew (B.), Krystallform u. opt. Eigenschaften d. Doppelsalzes $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot KNO_3$ 1182.
Orlow (E.), Kondens. von Oxysäuren mit Formaldehyd durch Pikrinsäure 1182. — Kondens. von Acetessigester und Formalin in Ggw. von NaOH 1182.
Blaise (E. E.) u. Gault (H.), α,α'-Diketopimelinsäuren 1183.
Stadnikow (G.), Entstehung von α-Amino- und Iminosäuren 1184.
Ssaposhnikow (A.), Nitrierung v. Cellulose 1185. — Zersetzung der Nitrocellulose unterhalb des Entflammungspunktes 1185.
Guillemard (H.), Alkylierung der Metallcyanide 1186.
Milbauer (J.) und Slavík (F.), Tetramethyliumplatincyanür 1189.
Willstätter (R.) u. Veraguth (H.), Cyclooctanreihe 1186.
Law (H. D.) u. Perkin (F. M.), Oxydation von Benzol-KW-Stoffen 1188.
Smith (A. E.) und Orton (K. J. P.), s-Tribrom-1-nitraminobenzol 1189.
Menschutkin (B.), Verbb. von $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Anilin u. Phenylhydrazin 1190.
Leuchs (F.), o-Nitroanilin 1190.
Busch (M.) u. Meußdörffer (E.), Innere Anhydride von Thiosemicarbazidessigsäuren 1190.
Goldschmidt (H.) u. Baksch t (A.), Aminolyse 1191.
Kipping (F. St.), Benzyläthylpropylsiliciumalkohol, seine Sulfonierung und Spaltung der dl-Sulfosäurederivate in optisch-aktive Komponenten 1192.
Orlow (E.), Jodieren v. Phenolen in Boraxlsg.; Pseudojodosojodbenzol 1194.
Ostrogovich (A.) und Silbermann (T.), Chinonimidfarbstoffbildung aus Aminen durch oxydative u. Halogenschmelzen 1194.
Silbermann (T.) und Ostrogovich (A.), Fuchsine, o- und m-Halogenfuchsine durch Jodschmelze 1197.
Menschutkin (B.), Verbb. von $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen 1197.
Caldwell (W.) und Werner (E. A.), Einwirkung von Hitze auf p-Jodacetophenondichlorid, p-Jodacetaniliddichlorid und die Dichloride des o-, m- und p-Jodtoluols 1197.
Kailan (A.), Veresterung der o-, m- und p-Nitrobenzoesäuren durch alkoholische HCl 1198.
McConnan (J.) und Marples (M. E.), Benzoylderivate des N-Methylsalicylamids 1199.
McConnan (J.), Disalicylamid 1199.
Karandejew (B.), Krystallform und opt. Eigenschaften der Hippursäure 1200.
Tiffeneau, Methovinylbenzol und Homologe; molekulare Wanderungen 1200.
Simonsen (J. L.), Terebinsäure, Terpenylsäure und Homoterpenylsäure 1202.
Frobenius (O.) und Hepp (E.), 1-6-Dioxyanthrachinon 1203.
Michaelis (A.) und Remy (E.), Darst. des 1-Phenyl-3-pyrazolons 1203.
Pilipenko (P.), Krystallform des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons 1204.
Fleischmann (F. N. A.), Kondens. des Triacetsäurelactons mit Acetessigester und β-Aminocrotonsäureester 1204.
Poggenpohl (A.), Krystallform des 1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthids 1205.
Ilowajski (D.), Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-äthylimidoxanthid 1205.
Moltschanow (T.), Krystallform des 1-1,2-Diphenyl-3-bornylimidoxanthids 1205.
Kobylkin (Th.), Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-l-bornylimidoxanthid 1205.
Kasperowicz (H.), Krystallform des Dihydrocarvilxanthogenamids 1205.
Fersmann (A.), Krystallform und physikal. Eigenschaften von Phenylmethylmenthylimidoxanthid 1205.
de Mouilpied (A. Th.) und Rule (A.), Tetraketopiperazin 1206.

Physiologische Chemie.

Spence (D.), Albane von Ficus Vogelii 1207.
Normann (W.), Chines. Holzöl 1207. — Molekulargewichtsbest. von Ölen und Fetten 1207.
Mossler (G.), Eriodictyon glutinosum 1208.
Rakusin (M.), Opt. Verhalten etc. von tierischen Fetten 1209.
Loevenhart (A. S.), Koferment der Lipase 1209.
Loevenhart (A. S.) und Peirce (G.), Hemmungswert des Fluornatriums auf die Wrkg. der Lipase 1209.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kayser (E.) u. Marchand (H.), Einfluß von Mangansalzen auf die alkohol. Gärung 1210.
Benecke (W.), Stickstoffbindende Bakterien aus dem Golf von Neapel 1210.
Thomsen (P.), Nitrobakterien im Meere 1210.
Gruber (Th.), Milchsäureerreger des Molkereigewerbes 1211.
Levy (R.), Differentialdiagnostische Studien über Pneumokokken u. Streptokokken 1211.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Metschnikoff (E.), Gesäuerte Milch 1211.
Dons (R. K.), Refraktion der Fette und Fettsäuren 1212.
Gruber (Th.), Ursache der braunroten Färbung von Hart- und Weichkäsen. Bacterium casei fusci 1212.
Trillat (A.) u. Sauton, Aldehyde in Käsen; deren Rolle bei der Bildung des bitteren Geschmackes 1213.
Lobeck (O.), Himbeerrohsäfte u. Himbeermarmeladen 1213.

Agrikulturchemie.

Alway (F. J.) und Mc Dole (G. R.), Verteilung von Carbonaten in Steppenböden 1213.
Sante de Grazia und Cerza (U.), Mitwirkung der Mikroorganismen bei der Ausnutzung der unl. Phosphate des Bodens durch höhere Pflanzen 1214.
Andrlík (K.), Schädl. N in der Rübe 1214.
Prylewski (F.), Labung der Milch; Fütterungsversuche mit Kälbern 1214.

Mineralogische und geologische Chemie.

Beljajew (N.), Thermolumineszierender Kalkstein 1215.
Karpinsky (A.), Brucit 1215.
Tschernik (G.), Monazit u. Xenotim 1215. — Yttrocerit und Topas 1216.
Vogt (J. H. L.), Schmelzpunkterniedrigung der Silicatschmelzlsgg. 1216.
Jaczewski (L.), Granat und Magnetit 1216.
Strandmark (J. E.), Celsian und andere Barytfeldspäte 1216.
v. Fedorow (E.), Nephelinlager 1217.
Smirnow (W.), Glaukonit 1217.
Loewinson-Lessing (F.) und Shemtschushny (S.), Porphyrartige Struktur und Eutektik 1217.
Vogt (J. H. L.), Anchieutektische u. anchimonomineralische Eruptivgesteine 1218.
Charitschkow (K.), Anorgan. N in der Naphtha 1218.
Engler (C.) und Sieveking (H.), Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente 1219.

Analytische Chemie.

Dobrosserdow (D.), App. zur jodometr. Chlorbest. 1219.
Gebhardt, Gasanalysator 1219.
Phelps (I. K.) u. Hubbard (J. L.), Bernsteinsäure als Ursubstanz in der Alkali- und Acidimetrie 1219.
Hinterskirch (W.), Best. des Gesamtschwefels in Ichthyolpräparaten mittels Na_2O_2 1220.
Jouve (A.), Best. des Si in den Ferrosiliciumverbb. 1221.
Baubigny (H.), Analyt. Eigenschaften des Ba und Sr 1221.
Gallo (G.), Analyse von Eisenprodd. mit hohem Chromgehalt 1221.
Bertrand (G.) und Javillier (M.), Feine Methode zur Fällung des Zinks 1223.
Muller (J. A.), Analyse der Zinkmineralien 1223.
Noll (H.), Manganbest. im Trinkwasser 1123.
Moser (L.), Volumetr. Wismutbest. 1224.
Lampén (A.), Elektrolytische Trennung von Sn und As 1224.
Jörgensen (G.), Best. in den Pflanzen vorkommender organischer Säuren 1224.
Hesse (A.), Rahmunters. 1226.
Peltrisot (C. N.), Mikrograph. Unterss. über Fleischpulver 1226.
Cowie (W. B.) u. Dickson (W.), Nachweis von Pepsin durch die Biuretrk. 1226.
Ratcliff (F. D.), Mineralsäuren im Essig 1226.
Alcock (F. H.), Stickstoffbest. in Malzextrakt 1227.
Self (P. A. W.) und Greenish (H. G.), Prüfung von Canthariden 1227.
Herrenschmidt (G.), Analyse u. Prüfung von Gerbstoffen 1227.
Hoppenstedt (A. W.), Best. der freien Säure in Gerbebrühen 1228.
Kissling (R.), Konstanten in der Mineralschmierölanalyse 1228.

Technische Chemie.

Noll (H.), Reinigung des Trinkwassers 1228.
Herzfeld (A.), Wirkung des Kalkes bei der Abwässerreinigung mit und ohne Vergärung 1229.
Rohland (P.), Kolloidstoffe bei der Erhärtung des Zementes 1229.
Naske (Th.), Metallurgie des Martinprozesses 1230.
Struve (H.), Feuervergoldung u. Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen 1231.

Patente.

Basler Chem. Fabrik, Darst. v. Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther 1231*.
Kalle & Co., Darst. von Phenylthioglykolsäure 1231*.
Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. von Dialkylmalonaminsäureestern 1232*.
Freund (M.), Darst. von Derivaten des Thebains 1232*.

Bibliographie 1232.

Namenregister.

Ahlers 1229.
Alcock, F. H. 1227.
Alway, F. J. 1213.
Amar, J. 1169.
Andrejew, I. 1167.
Andrlik, K. 1214.
Bakscht, A. 1191.
Basler Chem. Fabrik 1231.
Baubigny, H. 1221.
Becquerel, H. 1176.
Behr jr., G. E. 1175.
Beljajew, N. 1215.
Benecke, W. 1210.
Bertrand, G. 1223.
Blaise, E. E. 1183.
de Broglie, M. 1169.
Brownlee, R. H. 1165.
Brüggemann 1229.
Brühl, J. W. 1178.
Busch, M. 1190.
Caldwell, W. 1197.
Cerza, U. 1214.
Charitschkow, K. 1218.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 1232.
Cowie, W. B. 1226.
Darzens, G. 1181.
Demole, E. 1169.
Dewar, J. 1179.
Dickson, W. 1226.
Dobrosserdow, D. 1219.
Dons, R. K. 1212.
Engler, C. 1219.
Ensrud, G. 1168.
Eve, A. S. 1176.
v. Fedorow, E. 1171. 1217.
Fersmann, A. 1205.
Fischer, F. 1170.
Fleischmann, F. N. A. 1204.
Fournier, H. 1179.
Freund, M. 1232.
Freundler, P. 1180.
Frobenius, O. 1203.
Gallo, G. 1221.
Gault, H. 1183.
Gebhardt 1219.
Gold, E. 1167.
Goldschmidt, H. 1191.
Grau, A. 1171.
Greenish, H. G. 1227.
Gruber, Th. 1211. 1212.
Guillemard, H. 1186.
Guttmann, A. 1177.
Hauser, O. 1174.
Hepp, E. 1203.
Herrenschmidt, G. 1227.
Herz, W. 1177.
Herzfeld, A. 1229.
Hesse, A. 1226.
Hinterskirch, W. 1220.
Hoppenstedt, A. W. 1228.
Hubbard, J. L. 1219.
Ilowajski, D. 1205.
Jaczewski, L. 1216.
Javillier, M. 1223.
Jörgensen, G. 1224.
Jones, H. O. 1179.
Jouve, A. 1221.
Kailan, A. 1198.
Kalle & Co. 1231.
Karandejew, B. 1182. 1200.
Karpinsky, A. 1215.
Kasperowicz, H. 1205.
Kayser, E. 1210.
Kipping, F. St. 1192.
Kissling, R. 1228.
Kobylkin, Th. 1205.
Küch, R. 1166.
Kurnakow, N. 1173.
Lampén, A. 1224.
Law, H. D. 1175. 1188.
Ledru 1180.
Leithäuser, G. 1173.
Leuchs, F. 1190.
Levy, R. 1211.
Lobeck, O. 1213.
Loevenhart, A. S. 1209.
Loewinson-Lessing, F. 1217.
Mc Connan, J. 1199.
Mc Dole, G. R. 1213.
Marchand, E. 1210.
Marples, M. E. 1199.
Marx, H. 1170.
Menschutkin, B. 1190. 1199.
Metschnikoff, E. 1211.
Meußdörffer, E. 1190.
Michaelis, A. 1203.
Milbauer, J. 1186.
Moltschanow, T. 1205.
Moser, L. 1224.
Mossler, G. 1208.
de Mouilpied, A. Th. 1206.
Muller, J. A. 1223.
Naske, Th. 1230.
Noll, H. 1223. 1228.
Normann, W. 1207.
Nowack, A. 1177.
Orlow, E. 1182. 1194.
Orton, K. J. P. 1189.
Ostrogovich, A. 1194. 1197.
Peirce, G. 1209.
Pellat, H. 1166.
Peltrisot, C. N. 1226.
Perkin, F. M. 1175. 1188.
Pfyl, B. 1165.
Phelps, I. K. 1219.
Pilipenko, P. 1204.
Poggenpohl, A. 1205.
Prylewski, F. 1214.
Rakusin, M. 1209.
Rankin, G. A. 1171.
Ratcliff, F. D. 1226.
Remy, E. 1203.
Retschinsky, T. 1166.
Richards, Th. W. 1175.
Rohland, P. 1229.
Rule, A. 1206.
Russ, F. 1171.
Sante de Grazia 1214.
Sauton 1213.
Schulze, G. 1174.
Self, P. A. W. 1227.
Shemtschushny, S. 1217.
Shukowski, G. 1173.
Sieveking, H. 1219.
Silbermann, T. 1194. 1197.
Simonsen, J. L. 1202.
Slavik, F. 1186.
Smirnow, W. 1217.
Smith, A. E. 1189.
Spence, D. 1207.
Ssaposhnikow, A. 1185.
Stadnikow, G. 1184.
Stewart, A. W. 1181.
v. Stockert, K. 1177.
Strandmark, J. E. 1216.
Struve, H. 1231.
Thomlinson, J. C. 1170.
Thomsen, P. 1210
Tiffeneau 1200.
Trillat, A. 1213.
Tschernik, G. 1215. 1216.
Tschugajew, L. 1178.
Veraguth, H. 1186.
Vogt, J. H. L. 1216. 1218.
Warburg, E. 1173
Werner, E. A. 1197
Willows, R. S. 1177.
Willstätter, R. 1186.
Zeisel, S. 1177.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8. April 1907.

12e. B. 42225. **Dämpfe flüchtiger Flüssigkeiten**, Verfahren zur Wiedergewinnung der mit Luft gemischten — durch Kühlung. Alfred Barbezat, Enghien, Frankr. 12/2. 1906.

12h. A. 11167. **Gase**, Verfahren zur Behandlung von — in einem Magnetfeld mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom. Aktieselskabet Det Norske Kvaelstofkompani, Kristiania. 18/7. 1904.

12i. B. 42052. **Nitrite**, Verfahren zur Darstellung von reinen — aus nitrosen Gasen. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/1. 1906

12i. C. 14562. **Calciumhypochlorit**, Verfahren zur Darstellung von beständigem, festem —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 26/4. 1906.

22a. C. 15083. **Blaue Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 19/10. 1906.

26d. Sch. 25121. **Cyan**, Verfahren zum Anreichern des — in Lösungen, die beim Waschen cyanhaltiger Gase mit Eisenverbindungen und Alkalien gewonnen werden. Dr. Carl Schmidt, Altenbochum, und Dr. Wilhelm Leybold, Hamburg. 14/3. 1906.

42l. L. 23125. **Konstantes Niveau**, Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines —. Heinrich Leiser, Berlin, Siegmundshof 14. 5/9. 1906.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 16. 17. April.

Apparate.

B. Pfyl, *Über einen neuen Absorptionsapparat.* Vf. beschreibt einen Absorptionsapp., welcher allen Anforderungen der Gasanalyse entspricht und dabei handlich u. einfach gebaut ist. Derselbe ist von BENDER & HOBEIN, München, Gabelsbergerstr. 74, zu beziehen und stellt (Fig. 40) im Prinzip eine Waschflasche mit Rührer dar, an welcher bei Absorption die Luft vollständig ausgeschlossen werden kann. *Cy* ist ein dickwandiger Standzylinder, darin hängt die Glocke *G* mit oben angeschmolzener, rechtwinklig gebogener Capillare C_2 u. die Gaseinleitungscapillare C_1, welche in drei durchlöcherte Kugeln ausläuft; diese Capillare dient gleichzeitig als Rührer und ist daher in der Führung eines T-Rohres (*T*) vertikal beweglich. An die Capillaren und an das T-Rohr schließen gute Gasschläuche mit kräftigen Klemmschrauben (K_1, K_2, K_3). Über das T-Rohr und die Capillare C_1 ist zur Abdichtung ein Gummischlauch gestülpt, welcher aber eine Bewegung des Gaseinleitungsrohres nicht hindern darf. Der App. kann in der verschiedensten Weise benutzt werden, wie im Original ausführlich beschrieben ist, als gewöhnliche einfache Waschflasche, als Waschflasche mit Luftausschluß, als Ersatz der einfachen HEMPELschen Gaspipette, der Waschflaschen vom ORSATschen App. etc., sowie auch als Entw.-Gefäß für Gase unter Luftausschluß. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 150—57. Febr.-März. München. Lab. f. angew. Ch.) DITTRICH.

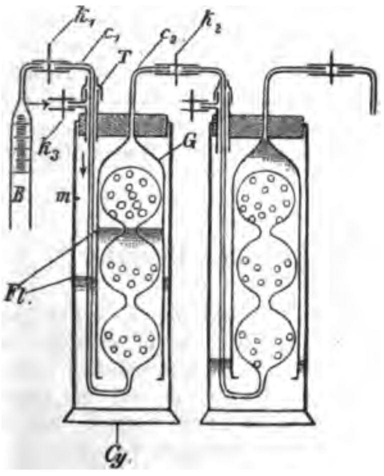


Fig. 40.

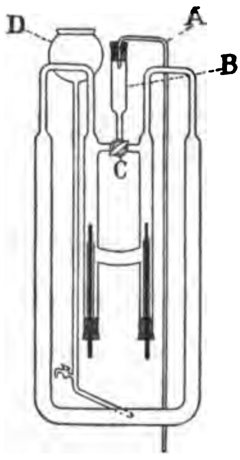


Fig. 41.

R. H. Brownlee, *Ein Apparat für die qualitative Elektrolyse von Salzsäure.* Der in Fig. 41 abgebildete App. ermöglicht eine bequeme Demonstration der Entw.

gleicher Volumina H_2 u. Cl_2 aus HCl. Er ist 40 cm hoch u. 22 cm breit. Der größere Teil besteht aus Glasröhren von 12 mm innerem Durchmesser. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden beträgt 5 cm. Die Elektroden sind kleine Batteriekohlen, die durch Kautschukstopfen festgehalten werden. Es ist vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig, daß sie von Glasröhrchen umgeben sind. Das Rohr *A* führt in ein kleines NaOH enthaltendes Gefäß, in dem das entwickelte Chlor absorbiert wird, bevor die im App. befindliche S. vollkommen mit dem Gase gesättigt ist. Bei der Vorbereitung des Vers. wird der Dreiwegehahn *C* so gestellt, daß die Seitenrohre mit *B* verbunden sind, u. 6—10-n. HCl eingefüllt, bis die Elektroden etwas mehr als bedeckt sind. Dann wird durch das Trichterrohr *D* etwas W. eingegossen, u. der Apparat so geneigt, daß das W. nach der Seite fließt, die mit dem negativen Pol verbunden werden soll. Die Seitenrohre werden dann weiter bis zu gleicher Höhe mit W. gefüllt, das mit Chlor gesättigt ist. Das reine W. befindet sich dann an der Spitze des Schenkels, in dem sich der entwickelte Wasserstoff ansammelt. Die Elektroden werden nun mit einer starken Batterie oder einer Stromquelle verbunden, die einen Strom von ca. 1 A. u. 10—12 V. liefert. Sobald sich die beiden Gase gleichschnell entwickeln, wird der Dreiwegehahn so gestellt, wie es aus der Fig. ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 236—38. Febr.) ALEXANDER.

R. Küch und **T. Retschinsky**, *Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe.* In Fortsetzung der photometrischen Messungen an der neuen HERAEUSschen Quarzlampe (Ann. der Physik [4] **20**. 563) messen Verfasser die Temperaturen an verschiedenen Stellen und mit verschiedenen Belastungen der Quecksilberlampe mit Hilfe von Pt-Pt·Rh-Thermoelementen, die in Quarzschutzcapillaren eingeschlossen werden. Bei konstanter Spannung (also konstantem Dampfdruck des Hg) wächst die mittlere Temperatur des Leuchtfadens mit wachsender Stromstärke. Die Temperaturkurven für wachsende Spannung bei konstanter Stromstärke zeigen deutlich das Zusammenschnüren des Leuchtfadens. Die mittlere Temperatur in der Lampe steigt dabei von relativ niedrigen Werten (ca. 600° bei 30 Volt u. 4 Ampère) bis zu sehr hohen Werten (ca. 1700° bei 60 Volt und 4 Ampère). Wäre eine so weite Extrapolation erlaubt, so müßte man annehmen, daß bei einer Belastung von 200 Volt (4 Ampère) der Lichtfaden eine Temperatur von 6000—7000° hat. Jedenfalls zeigen die Verss., daß bei höheren Belastungen der Lampe die Temperaturstrahlung eine wesentliche Rolle spielt. (Ann. der Physik [4] **22**. 595—602. 5/3. 1907. [Dez. 1906.] Hanau. Lab. der Firma W. C. HERAEUS.) BRILL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Pellat, *Über die Konstitution des Atoms.* Nach der modernen Theorie über den Bau des Atoms (J. J. THOMSON, LORENTZ etc.) besteht dasselbe aus einem positiv geladenen Zentrum, um welches zahlreiche außerordentlich kleine negativ geladene Korpuskelchen sehr rasch rotieren. LANGEVIN hat die Periode eines Korpuskelchens, das an der Oberfläche eines Na-Atoms rotiert, und daraus die Wellenlänge des Lichtes, das dieses Korpuskelchen emittiert, berechnet u. hat einen Wert, der dem Ultraviolett entsprechen würde, gefunden.

Vf. nimmt diese Berechnungen wieder auf, indem er nur folgende drei Annahmen macht: 1. die Bahnen sind kreisförmig, 2. das Atom ist sphärisch, 3. das COULOMBsche Gesetz gilt noch für interatomare Entfernungen. Das Resultat dieser Berechnung, die nur gut bestimmte Zahlen u. keine weiteren Annahmen zugrunde

legt, ist, daß die Wellenlänge $\lambda \leq 5{,}213 \cdot 10^{-8} \sqrt{A/D}$, worin A die Atommasse, D die Dichte des Körpers im festen Zustand bedeutet. Danach sind die größten Werte der Wellenlängen der emittierten Lichtstrahlen (in elektrostatischen Einheiten) für Na $2{,}54 \cdot 10^{-5}$, Zn $1{,}57 \cdot 10^{-5}$, Fe $1{,}40 \cdot 10^{-5}$ und für Cu $1{,}39 \cdot 10^{-5}$. Die Dämpfe dieser Metalle würden also nach dieser Berechnung nur Strahlen, die sehr weit im Ultraviolett liegen, aussenden.

Da dies nicht der Fall ist, muß eine der Annahmen falsch sein. Annahme 1 ist vielmehr eine Annäherung als eine Hypothese; daß das COULOMBsche Gesetz auch für Distanzen von der Größenordnung eines Atoms gilt, ist wahrscheinlich. Es ist also am naheliegendsten, Hypothese 2 fallen zu lassen und anzunehmen, daß die Form des Atoms nicht sphärisch, sondern abgeplattet sei. Dann würde allerdings λ viel kleiner werden und sogar bis ins Infrarot kommen, aber es muß erst geprüft werden, ob eine solche Annahme sich mit der Stabilität des Atoms und anderen Erfahrungen vereinbaren läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 480 bis 482. 4/3.*) BRILL.

Iwan Andrejew, *Die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle.* NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52; C. **1904**. I. 853) hat gezeigt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe durch deren Diffusion in die Lsg. bestimmt wird, und das ist durch die Verss. BRUNNERs (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 55; C. **1904**. I. 911) bestätigt worden. Danach ist die Auflösungsgeschwindigkeit $dx/dt = k\,F(C - c)$, worin C die Löslichkeit des Stoffes, c die jeweilige Konzentration der Lsg., F die Oberfläche des festen Körpers bedeuten u. k konstant sein muß. Für Krystalle ist $F = \alpha(v)^{2/3}$ zu setzen, wenn v das Volumen des Krystalls und α ein für gleichgestaltete Krystalle konstanter Proportionalitätsfaktor ist. Die so modifizierte Formel gilt auch für die Wachstumsgeschwindigkeit von Krystallen, nur daß dann für C die Konzentration der jeweiligen übersättigten Lsg. und für c die der gesättigten Lsg. (die Löslichkeit des Krystalls) einzusetzen ist. Diese Formel hat Vf. durch Best. der Wachstumsgeschwindigkeit von Krystallen von *Citronensäure* geprüft. Die Gewichtszunahme des Krystalls wird gemessen u. daraus die Änderung von F berechnet. Die Formel konnte bestätigt werden; für die Konstante wurden Werte erhalten, die bei konstanter Temperatur nur um etwa 6—8% schwanken.

WULFF (Ztschr. f. Krystallogr. **34**. 449; C. **1901**. II. 827) und andere haben gefunden, daß verschiedene Flächen eines Krystalls mit verschiedener Geschwindigkeit wachsen, aber mit nahe gleicher Geschwindigkeit sich lösen. Diese Angaben werden durch Verss., die Vf. an Krystallen von *o-Chlordinitrobenzol* vornahm, bestätigt. Die größeren Flächen zeigen geringere Wachstumsgeschwindigkeit als die kleineren, wahrscheinlich weil die Löslichkeit krystallographisch verschiedener Flächen nicht gleich groß ist. Dagegen schwankte die Auflösungsgeschwindigkeit nur wenig, wenn verschiedene Flächen benutzt wurden, während die anderen geschützt blieben. (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 39—42. 15/3. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. der Techn. Hochschule.) BRILL.

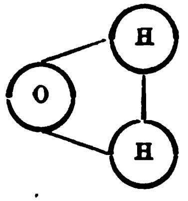
E. Gold, *Die Geschwindigkeit der negativen Ionen in Flammen.* Es wurde die elektrische Leitfähigkeit von Leuchtgasflammen untersucht und die Beweglichkeit der Ionen bestimmt, die durch die Ionisation der Flammengase und der in die Flamme hineingebrachten Salzdämpfe entstehen. Hierzu dienten zwei Methoden: 1. wurde das Verhältnis des Potentialfalles in der Flamme in einiger Entfernung von der Elektrode zu dem hindurchgehenden Strom bestimmt, und 2. wurde diejenige Potentialdifferenz gemessen, welche notwendig ist, um die negativen Ionen

von Salzdämpfen quer durch die Flamme von einer Elektrode zur anderen zu führen, während die Flammengase sie aufwärts treiben. Es ergab sich übereinstimmend, daß die Geschwindigkeit der negativen Ionen in den Flammengasen für 1 Volt Spannungsgefälle = 10000 cm pro Sekunde ist. Da die Geschwindigkeit eines freien Elektrons (ceteris paribus) zu 13000 cm berechnet wird, so bestehen die negativen Ionen in den Flammengasen nicht aus Atomen, sondern aus negativen Elektronen. Es wird gezeigt, daß frühere abweichende Ergebnisse auf falschen Voraussetzungen beruhen. Die Einzelheiten der Verss. müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 43—66. 12/3. 1907. [13/12. 1906.*] London. Wheatstone Lab. Kings College.) SACKUR.

Guth. Ensrud, *Die Atomenergie der Gase.* BOLTZMANN hat versucht, den Wert von k (Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases) theoretisch zu berechnen, und hat für zweiatomige Gase k 1,40, für dreiatomige Gase k 1,40—1,33 erhalten. Daß dies mit den Tatsachen nicht übereinstimmt, geht aus der ausführlichen Zusammenstellung aller bisherigen Messungen von k und Vergleich des nach BOLTZMANN und des aus diesen Beobachtungen berechneten Werte des Verhältnisses λ, das ist des Verhältnisses zwischen Atomenergie E (kinetische Energie der Atome innerhalb des Moleküls) pro Atom und Molekularenergie K (kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle) hervor. λ schwankt für zweiatomige Gase von 0,323—0,643. Danach kann die Anzahl der Atome im Molekül keinen Einfluß auf die intramolekulare Bewegung und Energie eines Atoms haben, die vielmehr durch die relative Lage und Größe der Atome bedingt ist.

Unter folgenden Annahmen, die den beobachteten Tatsachen (Veränderung des Atomvolumens mit dem Atomgewicht, Reaktionsfähigkeit von Elementen im status nascendi etc.) nicht widersprechen, lassen sich die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte auf das einfache Anziehungsgesetz a/x^n zurückführen: Die Atome bestehen aus einem Kerne von großer und einer Hülle von geringer Dichte. Zwischen dem Kern und der eigenen Hülle sowie zwischen den Kernen verschiedener Atome bestehen anziehende, zwischen den Hüllen dagegen abstoßende Kräfte. Dadurch ergibt sich eine exzentrische Lage des Kerns. Die geringste Entfernung zwischen den Kernen zweier Atome ist die Richtung der größten Kraftwirkung, die Valenzrichtung. In einer Hülle kann es auch mehrere Kerne geben, deren Anzahl der Maximalvalenz des Atoms entspricht. Bei Eintritt in eine chemische Verb. wird die Lage der Kerne in bezug auf den Mittelpunkt des Atoms verändert.

Die Vorstellung von der Sättigung der Affinitäten bei einer Verb. wird demnach durch das Bild ersetzt, daß die Affinität nicht als eine besondere Kraft der Atome sondern als die in einer Richtung besonders stark auftretende Wrkg. der überallhin ausstrahlenden Anziehungskräfte des exzentrischen Kerns zu betrachten sei. Ein Molekül *Wasser* hat man sich dann nicht als H—O—H (welche Formel nach Ansicht des Vfs. eine labile Schwingung der H-Atome um das O-Atom bedeutet), sondern nach der stabilen Form I. vorzustellen.

I.


Auf das so konstituierte Molekül werden für die intramolekularen Bewegungen der Atome die Überlegungen der kinetischen Gastheorie angewendet. Die Atomenergie läßt sich hiernach aus dem kleinsten Winkel, unter welchem das Atom einen Stoß erhalten kann, als $E = K\cos^2\varphi$ ermitteln. — Vf. geht zur Prüfung dieser Beziehung so vor, daß er zunächst für die zweiatomigen Gase aus der spezifischen Wärme umgekehrt die mittlere Atomentfernung n berechnet. Diese ergibt sich bei den nicht zu Dissoziation neigenden Gasen (H_2, N_2, O_2) durchwegs gleich dem $2^1/_2$-fachen Halbmesser des Atoms. Unter Zugrundelegung dieses

Wertes für x läßt sich nun geometrisch die Lage der Atome u. des Schwerpunkts des Moleküls drei- und mehratomiger chemischer Verbb. berechnen. Aus dem kleinsten Stoßwinkel ergibt sich dann nach obiger Formel E und damit λ, k und Cp (Molekularwärme eines Gases). Die für Cp u. k so berechneten Zahlen zeigen vorzügliche Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Für *Benzol* verwirft Vf. die CLAUSsche Strukturformel ähnlich wie die des W. als labil; von den anderen Formeln würde die auch chemisch unhaltbare Formel VAUBELs unmögliche Werte für Cp ergeben; dagegen stimmen die nach der Gruppierung MARSCHs und LOHSCHMIDTs (C- und H-Atome in je zwei parallelen Ebenen) berechneten Werte von x und Cp mit den beobachteten Werten sehr gut überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 257—87. 5/3.) BRILL.

Maurice de Broglie, *Bedingungen der Bildung von Elektrizitätszentren von geringer Beweglichkeit in Gasen.* Die in Flammen beobachteten Ionen von sehr geringer Beweglichkeit entstehen nur, wenn entweder in der Luft an der betreffenden Stelle schon vorher solche Zentren vorhanden waren, oder wenn sich in der Flamme feste oder flüssige Prodd. bilden, an die sich Ionen anlagern u. so Zentren geringer Beweglichkeit bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563—65. 11/3.*) BRILL.

Eug. Demole, *Beitrag zum Studium des latenten photographischen Bildes.* Vf. studiert die Einw. schwacher Oxydationsmittel auf das latente Bild. Wenn man eine Platte, die einen Lichteindruck erhalten hat, für einige Minuten in eine Lsg. von Kaliumferricyanid bringt und sodann in einem Bad von Hydrochinon unter Zusatz von Natriumsulfit entwickelt, so ist, wenn man bei weißem Licht entwickelt, das erhaltene Bild positiv statt negativ. Überexposition beschleunigt die Entw. nicht, das Oxydationsmittel wirkt also als Regulator der Expositionszeit.

Die Erscheinung ähnelt der Solarisation, nur daß sie auch bei ganz kurzen Expositionszeiten eintritt. Bei weiterer längerer Exposition kann man nochmalige Umkehrung hervorrufen u. erhält schließlich ein definitives unzerstörbares Positiv, so daß auf diese Weise das Problem, bei vollem Tageslicht zu entwickeln, gelöst ist. — Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß das Silbersubbromid Ag_2Br, aus welchem das latente Bild besteht, sich leicht zu einem Oxybromid, AgOBr, oxydiert. Dieses Oxybromid ist durch den Entwickler allein schwer, unter der gemeinsamen Einw. von aktivem Licht u. Entwickler leichter, jedenfalls aber viel schwieriger reduzierbar als das unveränderte, unoxydierte AgBr. Da also so das latente Bild stabiler wird als der Rest der Plattenoberfläche, wird das Bild umgekehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 565—67. 11/3.*) BRILL.

Jules Amar, *Über die Refraktion von Körpern.* Für die Refraktion von Gasen hat Vf. (cf. S. 788) die Formel $R_g = \Sigma ar = A\Sigma r$ abgeleitet. Diese Formel ist auch auf fl. u. feste Körper anwendbar. Wenn das Molekül in den fl. Zustand übergeht, polymerisiere es sich c-mal, wenn es in den festen Zustand übergeht c'-mal. Dann ist es für den fl. Zustand $R_{fl} = cA\Sigma r$ und für den festen Zustand $R_f = c'A\Sigma r$. Die molekularen Massen A, cA, $c'A$ sind proportional den DD., so daß allgemein $R_f : D_f = R_{fl} : D_{fl} = R_g : D_g$, d. h. beim Übergang von einem Aggregatzustand in den andern ändern sich D. und Refraktion eines Körpers in gleicher Weise. Das GLADSTONE-BRÜHLsche Gesetz über die Additivität der Atomrefraktionen ist somit nur ein Spezialfall dieser Regel.

Sind die DD. und Refraktionen eines Körpers im gasförmigen und im fl. oder festen Zustand bekannt, so kann man daraus nach obigen Formeln die Konstante c, respektive c', das ist die Anzahl der Moleküle des Gases, die sich zu einem Molekül der Fl., resp. des festen Körpers kondensieren, berechnen. Man erhält so

für SO_2 *c* 490, für CO_2 *c* 435, für *Eis* *c* 1140. — Ist *K* die Dielektrizitätskonstante, so ist $R = \sqrt{K} - 1$. Danach lassen sich aus den obigen Formeln die *Dielektrizitätskonstanten* für gasförmiges *Methan* u. *Äthan* sowie für *fl. Sauerstoff* berechnen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen ist genügend. Nur im Falle von W. ergibt die Berechnung 1,8 (statt 80). (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 482—85. 4/3.*) BRILL.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und **Hans Marx**, *Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* III. Teil. (Vgl. S. 85 u. 689; sowie Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2555 u. 2557; C. **1906**. II. 846.) Versuche mit flüssigem Sauerstoff. Vff. haben die Verss. von FISCHER u. BRAEHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 962; C. **1906**. II. 1217) mit einem verbesserten App. (Beschreibung s. Original), welcher gestattete, mit kleinen Mengen flüssigen O_2 zu arbeiten, wieder aufgenommen. Jetzt wurde schon in 90 Minuten 1,58%iges Ozon erhalten. Die Zunahme der Ozonkonzentration steigt mit der Zeit immer langsamer an. Nach 10 Stunden (wegen der Kosten wurde der Vers. nicht weiter fortgesetzt) war der O_3-Gehalt 3,91%. Offenbar findet eine Anreicherung durch fraktionierte Verdampfung an dem glühenden Nernststift statt.

Anblasen von Nernststiften mit ozonisierter Luft. Aus den Verss. mit flüssigem O_2 geht über das O_3-O_2-Gleichgewicht bei 2000° nichts hervor, da jenes ein Anreicherungsverf. ist. Der Ozongehalt von Luft, welche höher ozonisiert ist, als die Nernststifte es vermögen, wird beim Aufblasen auf den Stift herabgesetzt. Dieser Rückgang nimmt mit steigender Temperatur ab. Der größte Teil der Luft kommt dabei offenbar nicht mit dem Stift in Berührung, bezw. auf die hohe Temperatur, da man sonst bei der berechtigten Annahme einer momentanen Gleichgewichtseinstellung an dem glühenden Stift ganz die gleiche Ozonisierung erhalten müßte, ob man nun den Stift mit gewöhnlicher oder höher ozonisierter Luft anbläst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1111—19. 23/3. [6/3.] Berlin.) GROSCHUFF.

John Clark Thomlinson, *Der Schwefel in seinen Beziehungen zu anderen Elementen.* Nachdem früher aus thermochemischen Gleichungen Wärmewerte für C und O (vgl. Chem. News **93**. 37; C. **1906**. I. 638) berechnet worden waren, wird jetzt aus den Bildungswärmen des CO, CO_2, COS und CS_2 ein Wärmewert des S abgeleitet: aus den Werten für C u. O und der Bildungswärme des COS resultiert für S der Wert —7,385 Cal. und aus der Differenz der Bildungswärmen des CO und COS unter Berücksichtigung des Wertes der Umwandlung des 2-wertigen in den 4-wertigen C die Zahl —11,450 Cal. Das Mittel ist —9,418 Cal. Berechnet man hiermit die Bildungswärme des CS_2, so erhält man —26,966 Cal., während die gefundene —26,010 Cal. beträgt. Aus der Bildungswärme von SO_2 wird die Verbindungswärme des 4-wertigen S zu —27,810 Cal. berechnet; dieser Wert, vermehrt um die Differenz der Zahlen für 4- und 2-wertigen S, gibt für 6-wertigen S —46,202 Cal. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des SO_3: 111,433 Cal. (gef.: 103,320 Cal.). Für H_2SO_4 sind die resp. Zahlen: 178,918 Cal. (192,920 Cal.); für $H_2S_2O_7$: 290,351 Cal. (230,500 Cal.). Solche Verss., den wahrscheinlichen Wärmewert des S in seinen verschiedenen Verbindungsformen zu finden, sind vielleicht geeignet, ein dynamisches Bild vom Valenzbegriff zu schaffen. (Chem. News **94**. 152—53. 28/9. 1906. Dunelm.) FRANZ.

G. A. Rankin, *Die Einwirkung von Licht auf Schwefel.* Aus Lsgg. von *rhombischem Schwefel* in CS_2 wird durch Belichtung unl. *amorpher Schwefel* ausgefällt. Diese Rk. wird eingehender studiert. Es wird gezeigt, daß es nur die violetten u. ultravioletten Lichtstrahlen sind, welche sie hervorrufen. Da es sich um das Gleichgewicht: Rhombischer S ⇌ amorpher S handelt, wobei der rhombische S die im Licht, der amorphe S die im Dunkeln stabilere Form darstellt, so ist die Natur des Lösungsmittels ohne Einfluß. Mit wachsender Konzentration des S nimmt die für die Fällung erforderliche Lichtintensität ab. Bei konstanter Konzentration nimmt diese Lichtintensität mit der Temperatur zu. NH_3 u. H_2S beschleunigen die obige Rk. im Sinne von rechts nach links und verhindern die Fällung des amorphen S selbst im hellen Sonnenlicht.

Es werden zwei Löslichkeitskurven für verschiedene Lichtintensitäten bei 22,5 und bei 40° aufgenommen, doch haben die Zahlen keine absolute Bedeutung, weil die Lichtintensitäten nur ungefähr und auf das ganze Spektrum bezogen, gemessen werden konnten. (Journ. of Physical Chem. **11**. 1—8. Jan. 1907. [Aug. 1906.] Cornell-Univ.) BRILL.

E. v. Fedorow, *Zwei polymorphe Modifikationen des Jods.* Das Untersuchungsmaterial wurde dem Vf. von J. KABLUKOW zugestellt. Es bestand in kleinen Jodkrystallen, welche am Asbeststopfen einer Reagensflasche saßen. Die Bildungsbedingungen der Krystalle waren unbekannt. Man konnte leicht zwei Krystallformen unterscheiden: 1. rhombische Täfelchen und 2. dünne, zu Aggregaten verwachsene Prismen. Die erste ist schon vielfach untersucht worden; der Vf. hat sie aufs neue studiert. Die zweite Modifikation gehört dem monoklinen System an. Diese Krystalle wurden auch von A. KUPFFER auf dem Boden einer Flasche entdeckt, in der lange Zeit hindurch eine wss. Lsg. von Jodwasserstoff aufbewahrt worden war. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [5] **22**. 287—93. 10/3. 1906. [3/9. 1905.] St. Petersburg.) LUTZ.

August Grau und **Franz Russ**, *Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen.* Vff. versuchen, das Gleichgewicht und die Ausbeute bei der *Darst. von Stickoxyden* durch Luftverbrennung zu bestimmen. Es wurden zunächst

I. Elektrische Messungen in langen horizontalen Hochspannungsbogen vorgenommen und die Charakteriken der Bogen für Elektroden aus Pt, Ni, Cu, Ag u. Zn bestimmt. Bei gleichen Stromstärken zeigen die Pt-Elektroden die höchsten, die Zn-Elektroden die niedrigsten Spannungswerte. Strom und Spannung werden gemessen und andererseits direkt der Wattverbrauch mit einem Spiegelwattmeter bestimmt. Das Verhältnis der tatsächlichen und scheinbaren Watt (Watt : Voltampère) wird an Bogen bis zu 5 cm Länge zu 0,6 festgestellt. Das ist derselbe Wert, den GUYE u. MONNASCH für kurze Bogen gefunden haben.

II. Das Stickoxydgleichgewicht in der Hochspannungsflamme. Nach den von NERNST für die DEVILLEsche Versuchsanordnung gegebenen Grundsätzen soll der Bogen konstant und lang sein, um den Gleichgewichtszustand herzustellen. Andererseits soll die Abkühlungsperiode so kurz sein, daß rasch das Temperaturgebiet erreicht wird, in welchem die Zerfallsgeschwindigkeit des *Stickoxyds* praktisch Null wird, was nach JELLINEK (Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 272; C. **1906**. II. 89) bei ca. 1300° eintritt. Es wird daher statt eines horizontalen Bogens, der durch Luftströmungen in die Höhe gezogen wird und daher inkonstant ist, ein vertikaler Bogen in Luft zwischen Pt-Elektroden verwendet, der von einem Quarzrohr oder einem gekühlten Glasrohr umgeben ist. Durch eine seitlich eingeführte wassergekühlte Platincapillare können die gebildeten Gase (u. zwar durch

Verschieben der Capillare aus verschiedenen Regionen des Flammenbogens) abgesaugt und analysiert werden.

Wird die Capillare in die Mitte des 5,4 cm langen Bogens (Stromstärke 0,1 Amp.) gebracht, so beträgt der Gehalt des abgesaugten Gases an NO x 4,5%. Bei Stellung der Capillaröffnung knapp außerhalb des Flammbogens ist x 2,65%. Das zunächst gebildete NO wird also schon wenige mm vom Bogen weg zu 40% zersetzt. Wird die Absaugegeschwindigkeit erhöht, so beeinflußt zunächst eine Erhöhung von 1,2 bis 18 l pro Stunde die Zus. der Endgase nicht, weitere Erhöhung bis zu 32 l pro Stunde erhöht x bis 4,99%, bei noch höherer Geschwindigkeit tritt (wahrscheinlich durch Abkühlung des Bogens) wieder Abfall der Konzentration ein. x 4,5% würde für die Rk. N + O = NO eine Gleichgewichtskonstante k 8,5 ergeben. Dieser Wert entspricht nach den Verss. von NERNST u. JELLINEK (Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 213; C. **1906**. II. 89) einer Temperatur von ca. 3200° absol.

Ob dieser Wert k 8,5 dem Gleichgewicht im Flammbogen entspricht, wird dadurch zweifelhaft, daß Verss. mit verschiedenen Anfangsmischungen von N und O einen deutlichen Abfall von k mit steigendem O-Gehalt zeigen. Vff. glauben, das dadurch erklären zu können, daß Mehrgehalt an Sauerstoff eine Temperaturerhöhung des Bogens hervorruft, eine Auffassung, die dadurch gestützt wird, daß in O-reicheren Mischungen bei gleicher Stromstärke der Wattverbrauch höher ist. — Wichtig ist die Abhängigkeit der NO-Konzentration von der Stromstärke. Bis zu 0,1 Amp. (136 Watt) wächst x mit der Ampèrezahl, bei weiterer Steigerung der Stromstärke aber bleibt x nahezu konstant, d. h. der Mehraufwand über 136 Watt dient dann nicht mehr zur Erhöhung der Bogentemperatur, sondern geht als strahlende Energie verloren.

III. Ausbeutebestimmungen. Das Ausbringen von NO wird in einer Reihe von Verss. bestimmt, bei welchen die zugeführte Luftmenge, das gebildete NO und der Wattverbrauch gemessen wurden. Aus den NERNSTschen Zahlen läßt sich die theoretisch notwendige Energiemenge und danach auch der Nutzeffekt berechnen. Im 3 cm langen Bogen betrug die höchste Ausbeute 454 kg HNO_3 pro Kilowattjahr (ca. 70—80% Nutzeffekt), im 5 cm-Bogen 539 kg HNO_3. Lange Bogen sind also für das Ausbringen an Salpetersäure günstiger als kurze Bogen. Nach BIRKELAND betragen die tatsächlich im Großen erzielten Ausbeuten 500—600 kg HNO_3; es scheint also, daß man auch an feststehenden langen Bogen, die bei dem BIRKELAND-EYDEschen Verf. nur durch Zerreißen der Flammenbogen erreichten Ausbeuten erzielen kann.

Bei den Verss. der Vff. geschah die *Analyse der nitrosen Gase*, nachdem in einem „Mischraum" zunächst NO durch Wechselwrkg. mit O größtenteils in NO_2 übergeführt worden war, entweder 1. durch Absorption des Peroxyds in Kalilauge (statt wie üblich W.) und Best. des O im Gasrest oder 2. durch Absorption in Schwefelsäure u. Zerlegen der nitrosen S. im LUNGEschen Nitrometer oder 3. durch Absorption mit Lauge. Diese drei Methoden werden eingehend diskutiert und verglichen. 1. Die erste Methode setzt voraus, daß bei der Absorption von NO_2 durch Lauge eine gleiche Anzahl von Molekülen Nitrat und Nitrit gebildet werden. Das ist auch tatsächlich der Fall, denn Vff. fanden, daß die von LUNGE und BERL (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 807; C. **1906**. II. 366) beobachtete Oxydation der alkal. Nitritlsg. nur sehr langsam erfolgt. — 2. Die zweite Methode gibt gleichfalls stets verläßliche Werte, wenn man die Langsamkeit der Absorption verd. nitroser Gase durch konz. H_2SO_4 berücksichtigt und dementsprechend eine größere Anzahl von Absorptionsgefäßen verwendet. — 3. Die Absorption mit Lauge allein ist unvollständig, da stets ca. 1% des gesamten NO unabsorbiert blieb. Diese Methode ist nur dann brauchbar, wenn man 2 und 3 kombiniert und nach den Waschflaschen mit Lauge noch ein Absorptionsgefäß mit H_2SO_4 einschaltet. Bei den Verss. mit

Lauge wurde auch das Verhältnis $HNO_3 : HNO_2$ in der alkal. Lsg. bestimmt u. in Übereinstimmung mit LE BLANC (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 541; C. **1906**. II. 910) gefunden, daß sich mit steigender Gasgeschwindigkeit mehr Nitrit bildet. Das erklären die Vff. dadurch, daß bei größeren Geschwindigkeiten das Stickoxyd im „Mischraum" nicht mehr vollständig zu Peroxyd übergeführt werden kann und dann in der Lauge Mehrbildung von Nitrit verursacht. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. IIa. 1—86. [8/11*. 1906.] Wien. Technol. Gewerbemuseum. — Sep. v. Vff.) BRILL.

E. Warburg und **G. Leithäuser**, *Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft.* Die Vff. haben früher (Ann. der Physik [4] **20**. 743; C. **1906**. II. 743) die Gesamtmenge an nitrosen Gasen bestimmt, welche bei der partiellen Ozonisierung des Luftstickstoffs entstehen; jetzt versuchen sie, die Stickoxyde zu identifizieren. Nach HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS (1881) entsteht dabei N_2O_6, Übersalpetersäure, die durch ihr Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet scharf charakterisiert ist. Der neue Körper entsteht auch ohne stille Entladungen, wenn trockenes Ozon auf N_2O_5 einwirkt. Mit einem 30 cm-Rohr finden die Vff. mehr Absorptionsstreifen, als seiner Zeit CHAPPUIS. Der neue Körper verschwindet mit der Zeit, zugleich mit dem Ozon; seine Menge wächst mit der des Ozons und des N_2O_5, so daß das Massenwirkungsgesetz erfüllt zu sein scheint. Der neue Körper verschwindet um so rascher, je größer die Konzentration des N_2O_5 gewählt ist, weil N_2O_5 und Ozon miteinander zu O_2 und N_2O_4 zerfallen. Temperaturerhöhung bis $+60°$ verstärkt das Absorptionsspektrum anfangs. Bei $-79°$ existiert der neue Körper im Gaszustand nicht. Hindurchleiten des Gasgemisches durch W., H_2SO_4 oder P_2O_5 bringt das Spektrum zum Verschwinden. Die Vff. versuchen, das Molekulargewicht des Gases aus der Druckabnahme beim Hindurchleiten durch W. mittels eines Glasaneroids zu bestimmen; doch ist die Konzentration des neuen Körpers gegen die des N_2O_5 zu gering, um Messungen zu erlauben.

Das ultrarote Absorptionsspektrum des N_2O_5 wird bestimmt. Bei 5,75 μ liegt ein sehr starkes Maximum. Das Absorptionsspektrum des reinsten Ozons ist von dem von LADENBURG u. LEHMANN beobachteten (S. 211) verschieden. Das Ozon von LADENBURG u. LEHMANN scheint N_2O_5 enthalten zu haben, damit ist die Annahme einer neuen Sauerstoffmodifikation mit hohem Molekulargewicht unsicher geworden. Aus qualitativen Absorptionsverss. mit O_3-N_2O_5-Gemischen schließen die Vff., daß das neue Gas stark gefärbt ist, daß aber seine Menge gegenüber der des N_2O_5 sehr gering ist.

Das in der trockenen, atmosphärischen Luft durch stille Entladung gebildete nitrose Gas ist der Hauptsache nach N_2O_5. Ob der in kleiner Menge aus Ozon u. N_2O_5 gebildete Körper wirklich N_2O_6 ist, läßt sich nicht entscheiden. Es soll untersucht werden, ob sich neben N_2O_5 auch N_2O bildet. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 229—34. 14/3. [7/3.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Kurnakow und **G. Shukowski**, *Mercuride des Cäsiums und Rubidiums.* Kalium und Natrium geben mit Hg eine ganze Reihe von Verbb., von denen besonders charakteristisch die Mercuride $NaHg_2$ und KHg_2 sind, die den einzigen dystektischen Punkten der betreffenden Erstarrungsdiagramme entsprechen (KURNAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 927; Ztschr. f. anorg. Ch. **23**. 439; C. **1900**. I. 584.) Ähnliche Verhältnisse beobachteten die Vff. auch beim Cs u. Rb:

Das System Cs + Hg gibt ein Erstarrungsdiagramm, das nicht weniger als aus acht besonderen Kurvenästen besteht, welche dem Auftreten ebenso vieler fester Phasen entsprechen. Im allgemeinen erinnert es an die Erstarrungsdiagramme der

Systeme K + Hg u. Na + Hg. Unterscheidet sich aber von denselben wesentlich dadurch, daß es statt einen, drei dystektische Punkte aufweist. Dieselben entsprechen folgenden drei Verbb.: dem *Cäsiumdimercurid*, $CsHg_2$, F. 208,2°; *Cäsiumtetramercurid*, $CsHg_4$; F. 163,5°, u. dem *Cäsiumhexamercurid*, $CsHg_6$, F. 157,7°. Die beiden ersten dieser Verbb. bilden keine Mischkrystalle, dagegen aber das Hexamercurid.

Das System Rb + Hg wurde nur in dem Konzentrationsintervall 85,3 bis 96,7 Atom-% Hg untersucht, in welchem Teil es dem vorgehenden vollkommen ähnelt.

Die Beständigkeit u. die Verbreitung der Mercuride u. der Cadmide der Typen: M^IR_2, M^IR_4 u. M^IR_6, in welchen M^I = Na, K, Rb, Cs u. R = Cd, Hg ist, spricht dafür, daß sie wirkliche chemische Verbb. nach konstanten, einfachen Verhältnissen darstellen. Die stark entwickelte Fähigkeit der Hexametallide $CsHg_6$ und $NaCd_6$, mit einem Überschuß von Hg, bezw. Cd feste Lsgg. beträchtlicher Konzentration zu bilden, führt weiter zu dem Schlusse, daß das Charakteristische einer bestimmten chemischen Verb. nicht notwendig in der Konstanz der Konzentration der festen Phase im Gleichgewichtssystem liegt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1216—29. 18/3.; Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 416—29. 22/2. [25/12. 1906.] Petersburg. Polytechn. Inst.) v. Zawidzki.

Günther Schulze, *Spannungsgefälle an Aluminiumanoden.* (Forts. v. S. 1018.) In der ersten Abhandlung ist wahrscheinlich gemacht worden, daß der große Spannungsverlust von Al-Anoden durch das Entstehen einer dünnen Sauerstoffhaut verursacht wird. Aus elektrostatischen Gründen ist anzunehmen, daß diese Haut sich unter einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären befindet. Verringerung der angelegten Spannung könnte daher eine Expansion der Haut u. Abnahme ihrer Kapazität bedingen. Eine solche Änderung konnte jedoch nicht beobachtet werden, offenbar, weil sich die Haut infolge Adsorption durch das feste Oxyd schon unter so hohem Druck befindet, daß keine merkliche Ausdehnung eintreten kann. Die *D. K.* dieser Haut wird aus den Drucken zu etwa 1,4 berechnet (die *D. K.* des fl. O_2 beträgt 1,465). Wie direkte Verss. zeigen, verschwindet die Gashaut bei Umkehrung des Stromes nur sehr allmählich, trotzdem sinkt der Spannungsverlust in ihr außerordentlich stark. Zur Erklärung kann angenommen werden, daß bei kathodischer Polarisation der Elektrizitätstransport durch die Haut durch die freien negativen Elektronen des Metalles erfolgt; das Spannungsgefälle in ihr ist so groß, daß diese das Gas ionisieren. Bei umgekehrter Stromrichtung dagegen könnte ein Elektrizitätsübergang nur durch die negativen Ionen des Elektrolyten erfolgen, die infolge ihrer größeren Masse nicht die zur Ionisation des Gases notwendigen Geschwindigkeit erlangen. Diese Theorie wird direkt experimentell gestützt. Bringt man nämlich ein isoliert eingeführtes Metall, z. B. Pt, in die unmittelbare Nähe der Aluminiumanode, so tritt lebhafte Funkenbildung ein, weil nunmehr aus diesem Metall freie negative Ionen zum Al übergehen können. Eine mechanische Verletzung der schützenden Oxydschicht tritt hierbei nicht ein. (Ann. der Physik [4] **22**. 543—58. 5/3. [12/1.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) Sackur.

Otto Hauser, *Notiz über die Darstellung der Oxysulfide des Zirkoniums und Thoriums.* Durch Erhitzen (ca. 2 Std.) der Sulfate (getrocknet durch Erhitzen im trockenen Luftstrom auf 380—400°) im trockenen H_2S-Strom auf mäßige Rotglut bilden sich Oxysulfide. ThOS, gelblich; D. 6,44. ZrOS, hellgelb; D. 5,45. Entzünden sich, zu rasch nach dem Erkalten aus dem Rohr genommen, leicht spontan (Zr leichter als Th) an der Luft. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 74—77. 12/3. 1907. [19/12.] Charlottenburg. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule.) Groschuff.

Herbert Drake Law u. **Frederick Mollwo Perkin**, *Darstellung von Chromyldichlorid.* 50 g Chromsäureanhydrid werden in etwas mehr als der berechneten Menge konz. Salzsäure (170 ccm) gelöst u. 100 ccm konz. H_2SO_4 in fünf Portionen unter Kühlung zugesetzt. Dann läßt man im Scheidetrichter 20 Min. stehen und läßt die schwere untere Schicht von Chromyldichlorid ab. Dann wird etwa 1 Stde. trockne Luft hindurchgezogen und destilliert. Kp. 115—116°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 11. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 191—92. Febr. London. Borough Polytechn. Inst. Chem. Lab.) POSNER.

Theodore William Richards und **Gustavus Edward Behr jr.**, *Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluß von okkludiertem Wasserstoff.* I. Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen. Um festzustellen, ob starke mechanische Beanspruchung eine Veränderung der freien Energie (also eine dauernde Nachwirkung) zur Folge hat, wird die EMK. von reinem Fe vor u. nach Einw. von starken Druck- und Zugkräften gemessen. Zur *Darst. von reinem Eisen* wird Klaviersaitendraht in verd. HNO_3 gel., das Nitrat nach dem Abfiltrieren von den Eisencarbiden konz. und mehrfach umkrystallisiert, hierauf zunächst nur mäßig erhitzt, das gebildete basische Nitrat im Stahlmörser gepulvert und dann erst zur vollen Rotglut erhitzt. Das so erhaltene Oxyd wird im H-Strom reduziert und das gewonnene graue, schwammige, poröse Eisen im H-Strom erkalten gelassen. — Die EMK. wurde in Ferrosulfatlsg. gegen eine $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode bei 20° gemessen. Diese Elektrode war so eingerichtet, daß jede Verunreinigung derselben durch Diffusion von Ferrosalz ausgeschlossen war, indem das Heberrohr mit der $^1/_{10}$-n. KCl-Lsg. durchgewaschen werden konnte.

Es wurde zunächst gefunden, daß Fe, das nach der Reduktion der Einw. von Luft ausgesetzt gewesen war, infolge eines dünnen Oxydhäutchens anfangs eine abnorm geringe EMK. zeigte, die nur langsam zunahm. Wurde das Fe aber nach der Reduktion im H-gefüllten Rohr eingeschmolzen u. dieses Rohr erst knapp vor dem Vers. geöffnet, so erreichten die Fe-Stücke sehr rasch ihr Maximum von 0,79 Volt. Stücke von solchem Fe wurden in einer Materialprüfungsmaschine dem enormen Druck von 350000 kg pro qcm ausgesetzt (bei solchem Druck schweißen die Stücke kalt zusammen), ohne daß durch diese Kompression eine Änderung der EMK. eintrat.

Um festzustellen, ob durch Zugkraft eine Veränderung der EMK. eintritt, wird an Fe-Drähten, während sie in der Meßzelle verbleiben, ein Zug ausgeübt, der nahezu ausreicht, sie zu zerreißen. Die Ergebnisse waren sehr unregelmäßig. Namentlich elektrostatische Ladungen und die durch das Ziehen hervorgerufene starke Erhitzung des Drahtes wirkten störend. Wenn durch Zug allein überhaupt eine Änderung der EMK. erfolgt, so ist sie jedenfalls sehr klein.

Die Temperatur, bei welcher die Reduktion stattfand, hat wesentlichen Einfluß auf die EMK. und auf die Struktur des Eisens. Bei ca. 600° dargestelltes Fe war schwammig, schwarz, porös, EMK. bis 0,80 Volt (gegen die $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode); bei ca. 800° reduziertes Fe war härter und fester, lichtgrau, EMK. ca. 0,78; ein käufliches geschmolzenes Eisen hatte eine EMK. von 0,765 Volt. Ebenso zeigte von den Vff. mittels elektrischen Stroms im Vakuum geschmolzenes reinstes Eisen eine EMK. von 0,76 Volt. Durch plötzliches Abkühlen solchen Eisens von hoher Temperatur auf —75° wurden diese Werte nicht geändert. Für diese Unterschiede kann vorläufig keine endgültige Erklärung gegeben werden. Sie sind vielleicht dem Entstehen einer anderen Modifikation des Eisens, wahrscheinlich aber nur der äußerst feinen Verteilung im Falle des porösen Eisens zuzuschreiben. Als

normales **Potential reinen Eisens** wird der höhere Wert, also 0,18 Volt, (Normalelektrode zu 0,56 gerechnet), angenommen.

II. **Die elektromotorische Kraft von Eisen mit okkludiertem Wasserstoff.** Das feinpulverige, bei 600° reduzierte Fe nimmt beim Abkühlen im H_2-Strom nachweisbar Wasserstoff auf, ohne daß aber die EMK. dadurch beeinflußt wird. Wahrscheinlich ist dieser Wasserstoff nur adsorbiert oder als molekularer Wasserstoff festgehalten. Wird dagegen reines Fe auf ca. 1000° erhitzt u. plötzlich in Eiswasser abgeschreckt, so hat es (gleichgültig, ob das Abschrecken in H- oder N-Atmosphäre erfolgte) nachher eine EMK. von ca. 0,90 Volt. In Ferrosulfatlsg. wird dieser aktive Wasserstoff rasch, in W. und K_2SO_4-Lsg. nur sehr langsam ausgetrieben. Das dabei entwickelte Gas wurde als Wasserstoff identifiziert. Das Potential kehrt, während der Wasserstoff ausgetrieben wird, auf seinen Normalwert zurück. Eine kleine Menge Wasserstoff in dieser aktiven Form kann auch aus heißem H_2-Gas aufgenommen werden.

Daß es sich um eine aktive Form des Wasserstoffs handelt, wird dadurch gezeigt, daß reiner Eisendraht oder lange in Luft aufbewahrtes Fe neutrales *Kaliumferricyanid* nicht reduzieren; wurde aber frisch abgeschrecktes Eisen oder Fe, das als Kathode mit aktivem Wasserstoff bedeckt worden war, in die Lsg. gebracht, so gab diese mit Fe_2Cl_6-Lsg. einen Nd. Der elektrolytisch an Fe-Kathoden okkludierte Wasserstoff wirkt gleichfalls potentialerhöhend, ist also in derselben aktiven Form im Eisen enthalten. Diese Tatsachen lassen sich durch die Annahme erklären, daß der Wasserstoff als dissoziiertes, aber nicht ionisiertes Gas im Fe okkludiert ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 301—49. 5/3. HARVARD-College. Chem. Lab.) BRILL.

Henri Becquerel, *Phosphorescenz von Uransalzen in flüssiger Luft.* Vf. hat (cf. S. 1090) gefunden, daß sich die Absorptionsspektren einiger Krystalle wesentlich verändern, wenn die Krystalle auf die Temperatur der fl. Luft abgekühlt werden. Ähnliche Veränderungen erleiden die Phosphorescenzspektra von *Uransalzen*. Während die Spektra bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Anzahl von breiten, diffusen Banden bestehen, bilden sie, wenn das Uransalz durch fl. Luft abgekühlt wird, eine große Anzahl von äußerst feinen u. intensiven Banden. Die Absorptionsspektra der Uransalze erleiden die gleiche Veränderung. Daß im Falle der Uranverbb. die Abkühlung auf alle Banden den gleichen Einfluß ausübt, deutet auf einen Ursprung aller Banden.

Anders im Falle von Krystallen, die nur spurenweisen Beimengungen ihre Phosphorescenz verdanken. Wird *Chlorophan* auf die Temperatur der fl. Luft abgekühlt, so werden die meisten der Banden des Spektrums, das unter der Einw. von Kathodenstrahlen emittiert wird, viel schwächer, und nur die Banden 604 $\mu\mu$ und 564 $\mu\mu$ (nach URBAIN dem Samarium zuzuschreiben) bleiben intensiv und werden feiner. Ähnlich verhält sich *Leukophan*. Das zeigt, daß verschiedene Banden oder Regionen dieser Phosphorescenzspektren verschiedener Herkunft sind. Vielleicht sind die Verbb., deren B. oder Zerstörung die Phosphorescenz hervorrufen dürfte, bei verschiedenen Temperaturen nicht alle gleich stabil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 459—62. 4/3.*) BRILL.

A. S. Eve, *Die Absorption der γ-Strahlen von radioaktiven Stoffen.* (Physikal. Ztschr. 8. 183—88. 15/3. — C. 1906. I. 1527.) SACKUR.

A. S. Eve, *Über das Verhältnis der Aktivitäten von Radium und Thor, gemessen durch ihre γ-Strahlung.* (Physikal. Ztschr. 8. 188—90. 15/3. — C. 1907. I. 616.) SACKUR.

W. Herz und Arthur Guttmann, *Über Wismutoxydulverbindungen. I. Wismutoxydul.* Darstellung nach TANATAR (Ztschr. f. anorg. Ch. **27**. 437; C. **1901**. II. 332). Die Angaben dieses Autors wurden bestätigt. Das BiO erscheint ein wenig hygroskopisch und enthält immer etwas W. [2,05—4,7%; also wesentlich weniger als einem Hydroxydul $Bi(OH)_2$ entspricht]. Ganz wasserfrei wird es durch längeres Erhitzen im CO_2-Strom auf 120°. Das Präparat enthielt noch geringe Mengen Verunreinigungen (91,8% Bi statt 92,85). D. (bei Zimmertemperatur), über H_2SO_4 getrocknet, 7,24—7,28, ganz entwässert 7,55—7,60, berechnet für ein Gemisch aus Bi u. Bi_2O_3 8,85. — Darstellung nach SCHNEIDER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **58**. 562; **60**. 524; C. **99**. I. 408; **1900**. I. 245). BiO ist in Weinsäure + Alkali ll. Im Gegensatz zu VANINO u. TREUBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1113 und 2267; **32**. 1072; C. **98**. II. 89 u. 855; **99**. I. 1101) erhielten Verfasser auch nach SCHNEIDERs Methode BiO (92,7% Bi; schwarz mit ganz leichtem Stich ins Graue); D. 7,88—7,9. — Darstellung eines Gemenges von 1 Bi auf 1 Bi_2O_3. Da das SCHNEIDERsche Präparat nach LOTTERMOSER (AHRENS, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. II, Heft 5 u. 6) kolloidales Bi enthalten sollte, wurde zunächst Bi nach LOTTERMOSER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **59**. 489; C. **99**. II. 15) mit 99,7% Bi (D. 9,83—10,04) dargestellt und mit Bi_2O_3 von KAHLBAUM im Mol.-Verhältnis 1 : 1 vermischt. D. des Gemenges 8,9, Farbe schiefergrau.

Wismutsulfür. Das nach SCHNEIDER durch Erhitzen von BiO im H_2S-Strom dargestellte Präparat hatte die Zus. BiS (86,5% Bi statt 86,7), D. 7,6—7,8, schiefergrau (Farbe eines äquivalenten Gemenges von Bi u. Bi_2S_3 schwarzbraun). (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 63—73. 12/3. [17/2.] Breslau. Chem. Inst d. Univ.) GROSCHUFF.

S. Zeisel u. A. Nowack, *Über Palladiumhydroxammine.* Gibt man zu 20 ccm einer neutralen Palladiumchlorürlsg., welche 1,3 g Pd enthalten, 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm W., so erhält man nach 1-stdg. Stehen bei 0—15° nach Zusatz von 0,0981 g Na_2CO_3 in 80 ccm W. einen Nd. von *Dihydroxylotetrahydroxamminpalladium*, welcher sofort abgesaugt, mit wenig k. W. gewaschen, abgepreßt u. im Vakuum getrocknet wird. $Pd(NH_3O)_4(OH)_2$ bildet Nadelbüschel, welche swl. in W. sind; die Darst. von Salzen gelang nicht, da SS. zers. wirken, wobei es leicht zur Abscheidung von metallischem Pd kommt. Bringt man eine etwas größere Menge der frisch bereiteten Base mit wenig verd. HCl zusammen, so bilden sich verfilzte Krystallnadeln, welche sich bei Zusatz von W. oder weiterer HCl auflösen, während gleichzeitig eine gelbe, feinkörnige Ausscheidung auftritt. Beide Körper sind isomere Chloride einer hypothetischen Base, welche unter Abspaltung von Hydroxylamin aus der ersteren Verbindung entstanden sind; sie haben die Zus. $Pd(NH_3O)_2Cl_2$ u. werden beim Kochen mit Na_2CO_3 unter vollständiger Abscheidung des Pd zers. Sie werden als *Dihydroxylamminpalladiumchloride* bezeichnet. Diese drei Verbb. verhalten sich analog den von UHLENHUT (LIEBIGs Ann. **312**. 235; C. **1900**. II. 556) beschriebenen Pt-Verbb., so daß ihnen wohl auch entsprechende Formeln, die von WERNER aufgestellt wurden, zukommen.

In einem Nachtrag wird mitgeteilt, daß nach Verss. von **Kurt von Stockert** die Beständigkeit dieser Verbb. zu gering ist, um Verss. zu Konstitutionsbestst. aussichtsvoll erscheinen zu lassen. (LIEBIGs Ann. **351**. 439—49. 22/2. 1907. [3/7. 1906.] Chem. Lab. d. K. K. Hochsch. f. Bodenkultur; LIEBEN-Festschrift.) FRANZ.

R. S. Willows, *Elektrischer Widerstand von Legierungen.* (Physikal. Ztschr. **8**. 173—76. 15/3. — C. **1907**. I. 225.) SACKUR.

Organische Chemie.

J. W. Brühl, *Die optischen Wirkungen aneinanderstoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. II.* Wurden schon in der vorhergegangenen Arbeit des Vfs. (S. 1099 u. 1124) Fälle angegeben, in denen die dort abgeleiteten zwei Grundgesetze keine Geltung haben, wie ja das Benzol mit seinen 3 konjugierten Äthenoidgruppen u. ebenso ganze Klassen seiner Abkömmlinge die erwarteten optischen Exaltationen nicht zeigen, so hat sich im weiteren Verlauf der Unters. gezeigt, daß es auch noch andere ungesättigte Komplexe gibt, welche speziellen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind: 1. Die konjugierten, ungesättigten Komplexe (R)O : C·C : O(R), $R_2N \cdot NR_2$, $RO \cdot NR_2$ (wo R sowohl H wie aliphatische Radikale bedeutet) in den 1,2-Dicarbonylverbb., in den Hydrazinen und Hydroxylaminen sind optisch nicht exaltierend, sondern normal. — 2. Die Komplexe $R_2N \cdot C : N$ und $R_2N \cdot C : O$ in den Cyanamiden und Säureamiden sind ebenfalls nicht exaltierend, bewirken sogar, allerdings sehr geringe, optische Depression. — 3. Den „Heterocyclenen", d. h. ungesättigten heterocyclischen Systemen, wie z. B. Pyrrol, Thiophen, γ-Conicein, Furazan etc., sind optische Depressionen eigentümlich. — 4. Exocyclische Konjugation mit ungesättigten Atomgruppen bewirkt bei heterocyclenen Systemen wie bei „neutral konjugierten" aromatischen Gebilden optische Exaltationen, so z. B. bei den mit ungesättigten Seitenketten konjugierten Furanverbb. — 5. „Kumulierte", d. h. nach dem Typus X : C : Z des Kohlendioxyds gebaute Komplexe sind nicht exaltierend, sondern wie „isolierte" ungesättigte Atomgruppen enthaltende Körper, annähernd optisch normal.

Das Gesamtergebnis der vorliegenden Unterss. läßt sich dahin zusammenfassen, daß für die Molrefraktion u. -dispersion der Körper mit ungesättigten Atomen u. Atomgruppen Gesetze in der Tat gelten, daß sie aber nicht nur, wie man früher angenommen hat, von dem strukturschematischem Sättigungsgrad, sondern auch von der relativen Stellung der Atome im Molekül beeinflußt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1153—62. 23/3. [27/2.] Heidelberg.) LEIMBACH.

L. Tschugajew, *Über den Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen.* Eine Betrachtung des einschlägigen Materials vom Standpunkt der WERNERschen Koordinationstheorie zeigt eine deutliche Analogie zwischen komplexen u. organischen Verbb. bezüglich der Fähigkeit zur B. cyclischer Verbb. Eine Komplexbildung kann nur dann unter Ringschluß erfolgen, wenn eine zweiwertige Molekel sich in der ersten Koordinationssphäre, unter Besetzung zweier Koordinationsstellen, befindet, wobei es gleichgültig ist, ob Haupt- oder Nebenvalenzen beansprucht sind. Solchen ringförmigen Komplexverbb. kommt nun im allgemeinen ein größerer Stabilitätsgrad zu, als den entsprechenden Verbb. mit offener Kette. Unter sonst gleichen Umständen scheint hierbei eine besonders ausgesprochene Tendenz zur B. von fünfgliedrigen Ringen zu bestehen, welchen sich meistens auch die sechsgliedrigen anschließen. Zum Beleg dieser Sätze werden Gegenüberstellungen von Gruppen komplexer Verbb. mit Rücksicht auf ihre Beständigkeit durchgeführt: so bilden beispielsweise Äthylendiamin, Propylendiamin, Amidine u. Amidoxim, α- u. β-Aminofettsäuren vielfach beständige Komplexverbb., während NH_3, Monamine, Hydrazin u. γ-Aminofettsäuren nicht dazu befähigt sind. Hiernach wird auch die SCHIFFsche Regel für die Biuretrk. (LIEBIGs Ann. **299**. 236; C. **98**. I. 375) verständlich. Ganz entsprechende Verhältnisse liegen bei N-freien Substanzen vor; allerdings kennt man hier die viergliedrigen Carbonato-, Sulfato- usw. Ringe, welche stabiler sind als die Derivate der einwertigen Gruppen,

aber wahrscheinlich von den Oxalato- und anderen fünfgliedrigen Systemen an Beständigkeit übertroffen werden. So könnte also, da die B. der Ringe fast nur unter Mitwkg. von organischen Molekeln erfolgt, die BAYERsche Regel auch auf solche cyclischen Systeme übertragen werden, welche durch Vermittlung von Neben- oder Komplexvalenzen zustande kommen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 153—68. 26/2. 1907. [Nov. 1906.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule; Auszug aus TSCHUGAJEW: „Unterss. über Komplexverbb.“ Moskau 1906 [Russisch].) FRANZ.

H. Fournier, *Umwandlung der primären gesättigten Alkohole in die korrespondierenden einbasischen Säuren.* Die primären gesättigten Alkohole lassen sich unter bestimmten Versuchsbedingungen durch $KMnO_4$ in guter Ausbeute zu den korrespondierenden einbasischen Säuren oxydieren. Man mischt z. B. 100 g Isobutylalkohol mit 60 g KOH und 600 g W., trägt nach und nach bei 10° 280 g $KMnO_4$, gel. in 9 l W., in das Gemisch ein, filtriert, konz. die Fl. und säuert sie sehr langsam durch H_2SO_4 an. Ausbeute an Isobuttersäure 75°/₀. Methyl-3 butanol-1, Methyl-4-pentanol-1, Methyl-5-hexanol-1, Propylalkohol und n. Butylalkohol lieferten ebenfalls in guter Ausbeute die korrespondierenden Säuren. Äthylalkohol bildete dagegen unter den gleichen Bedingungen nur 50°/₀ Essigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 331—33. [11/2*.].) DÜSTERBEHN.

James Dewar u. **Humphrey Owen Jones**, *Über ein neues Eisencarbonyl und die Einwirkung von Licht und Wärme auf die Eisencarbonyle.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 558; C. **1906**. I. 333.) Es war mitgeteilt worden, daß sich Eisenpentacarbonyl unter der Einw. von Licht zersetzt nach der Gleichung $2Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$. Im Dunkeln geht die Reaktion wieder zurück. Oberhalb 60° ruft Licht keine Zers. hervor, und es wurde weder in Ä., noch in Petroleum eine Abscheidung der komplexen Verb. beobachtet. Ebensowenig konnte auch nach Stunden eine Druckzunahme durch B. von CO konstatiert werden. Vergleichsverss. über die Geschwindigkeit der Zers. des Eisencarbonyls mit der Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure durch Ferrichlorid, die nach LEMOINE im Lichte unter Entw. von CO_2 eintritt, zeigten, daß die erstere Rk. gegen das verwendete Sonnenlicht empfindlicher als die letztere ist. Die Geschwindigkeit der inversen Rk., die im Dunkeln unter Druckverminderung vor sich geht, ist bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich klein. Auch nach 11 Monaten hatten sich erst 92°/₀ des Rk.-Gemisches umgesetzt. Bei höherer Temperatur geht sie rascher vor sich, doch tritt gleichzeitig eine rein thermische Zers. der Verb. $Fe_2(CO)_9$ ein. In Pyridin ist die Reaktionsgeschwindigkeit stets größer als in Ä. oder PAe. Die Lichtabsorption des Eisencarbonyls, die sich nur auf den brechbaren Teil des Spektrums bezieht, wird von der Temperatur nicht merklich beeinflußt. Die Unempfindlichkeit gegen Licht bei höherer Temperatur muß daher durch eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des l. Carbonyls verursacht sein. Die Zers. des Pentacarbonyls muß demnach ein exothermer Vorgang sein.

Tonerde absorbiert etwa 2,5°/₀ seines Gewichtes vom Dampfe des Pentacarbonyls. Im Sonnenlicht färbt sie sich purpurrot, während gleichzeitig die theoretisch berechnete Menge von CO entweicht.

Beim Erhitzen des Nonacarbonyls tritt eine Zers. ein nach der Gleichung $2Fe_2(CO)_9 = 3Fe(CO)_5 + Fe + 3CO$; wahrscheinlich bildet sich intermediär ein unbeständiges Tetracarbonyl, $Fe(CO)_4$. Je nach der Natur des Lösungsmittels, in dem die Zers. vorgenommen wird, variiert die Farbe der zunächst entstehenden Lsg. von grün zu rot. Aus einigen dieser Lsgg. konnten bei tieferen Temperaturen schöne grüne Krystalle erhalten werden, die die Zus. $Fe(CO)_4$ besitzen. Die Krystalle sind Prismen mit der Dichte 1,994 bei 18 Grad. Sie werden nicht angegriffen

durch Alkalien oder HCl, dagegen durch H_2SO_4 in der Hitze u. HNO_3 schon in der Kälte. Die Gefrierpunktsbest. in Bzl., in dem es allerdings nur zu 4% l. ist, machten eine starke Polymerisation wahrscheinlich. In vielen organischen Lösungsmitteln ist es gut löslich, und die Lsgg. sind bis etwa 100° beständig. In manchen Lsgg., z. B. Pyridin, schlägt die grüne Farbe bald in eine rote um, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Depolymerisation. Die gleiche Farbänderung tritt stets unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, allerdings nur sehr langsam ein. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 66—80. 12/3. [24/1.*].) SACKUR.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Halogenderivate des Acetaldehyds.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 152.) Nachzutragen ist folgendes: Das Prod. der Einw. von überschüssigem Brom auf Paraldehyd ist der *Tetrabrombutyraldehyd*, welcher sich durch Anlagerung von 1 Mol. Brom an den *δ,γ-Dibromcrotonaldehyd* bildet. Letzterer entsteht wiederum durch Austritt von W. aus 2 Mol. *Bromacetaldehyd*, dem ersten Einwirkungsprod. von Brom auf Paraldehyd:

$$CH_3{\cdot}CHO + Br_2 = CH_2Br{\cdot}CHO + HBr,$$
$$CH_2Br{\cdot}CHO + CH_2Br{\cdot}CHO = CH_2Br{\cdot}CH:CBr{\cdot}CHO + H_2O,$$
$$CH_2Br{\cdot}CH:CBr{\cdot}CHO + Br_2 = CH_2Br{\cdot}CHBr{\cdot}CBr_2{\cdot}CHO + HBr.$$

Im Gegensatz hierzu führt die Chlorierung des Paraldehyds zum *Trichlorbutyraldehyd*, $CH_3{\cdot}CHCl{\cdot}CCl_2{\cdot}CHO$, und zwar aus folgenden Gründen. Zur Chlorierung des Acetaldehyds ist eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich, als zur Bromierung. Bei dieser Temperatur kondensiert sich der entstehende Monochloracetaldehyd sogleich mit einem Mol. unveränderten Aldehyds zum *α-Chlorcrotonaldehyd*, während die Temperatur zur Kondensation von 2 Mol. Monochloracetaldehyd noch nicht ausreicht. Der α-Chlorcrotonaldehyd geht dann bei weiterer Chlorierung in den Trichlorbutyraldehyd über.

Zur Darst. des *Chloracetals* chloriert man 132 g Paraldehyd bei 20—25° mit Hilfe eines aus konz. HCl und 300 g $KMnO_4$ entwickelten Chlorstroms möglichst im Sonnenlicht, läßt dann unter weiterem Rühren und Kühlen ca. 300 ccm absol. A. in das Reaktionsprod. eintropfen, stellt die M. über Nacht bei Seite und gießt sie darauf in W. Kp. 153—155°. Ausbeute ca. 120 g. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 66—71. 5/2. Paris. Inst. f. angew. Chem., Fakult. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler und Ledru, *Untersuchungen über die Halogenderivate des Acetaldehyds. Bromierung des Paraldehyds. Darstellung und Eigenschaften des Bromacetals.* Das Bromacetal eignet sich schlecht zu Rkk. in neutralem Medium. So gelingt es nicht, 2 Acetalreste durch Na, Mg oder Zn miteinander zu verknüpfen. Mg reagiert mit dem Bromacetal bei Abwesenheit von Ä. unter B. von *Äthoxyacetal* und *Äthylvinyloxyd*:

$$2Mg + 2BrCH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2 = MgBr_2 + Mg(OC_2H_5)_2 + CH_2:CH{\cdot}OC_2H_5,$$
$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2BrCH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2 = MgBr_2 + 2C_2H_5O{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OC_2H_5)_2.$$

Es gelang nicht, den Acetalrest durch Einw. von Bromacetal auf C_6H_5MgBr mit dem Benzolkern zu verknüpfen oder das Bromacetal mit dem Acetessigester zu kondensieren.

Zur Darst. des Bromacetals trägt man in 45 g Paraldehyd unter Rühren bei —10 bis —5° nach und nach 51 ccm Brom ein, rührt weiter, bis die M. kaum noch gefärbt ist, setzt dann, immer noch kühlend, ziemlich rasch 200 ccm absol. A. hinzu, läßt über Nacht stehen und gießt die M. in W. Kp_{18}. 66—67°, Kp_{27-28}. 80 bis 82°. Ausbeute 50%. — Auf analoge Weise, aber in etwas schlechterer Aus-

beute, erhält man das *Bromdimethylacetal*, $CH_2Br \cdot CH(OCH_3)_2$, sehr bewegliche, nahezu geruchlose Fl., Kp_{21}. 53,5—54°. — Beim Bromieren des Acetals nach E. FISCHER in Ggw. von $CaCO_3$ reagiert der sich entwickelnde HBr nicht augenblicklich mit dem $CaCO_3$, sondern verseift einen nicht unbeträchtlichen Teil des gebildeten Bromacetals zu Bromacetaldehyd. Läßt man daher auf das Rohprod. aus 100 g Acetal, 44 ccm Brom und 43 g $CaCO_3$ 80 ccm 2,5%ig. alkoh. HBr über Nacht einwirken, so wird ein Teil des Bromaldehyds in Bromacetal zurückverwandelt und die Ausbeute auf 60% erhöht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 71—75. 5/2. Paris. Inst. f. angew. Chemie, Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Alfred Walter Stewart, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und optischem Drehungsvermögen.* I. Teil. *Die Wirkung der Ungesättigtheit und der Stereoisomerie.* Vf. hat die Absorptionsspektren gewisser gesättigter u. ungesättigter Säuren untersucht und die Resultate mit dem Drehungsvermögen ihrer Amylester verglichen. Die Resultate zeigen, daß zwischen dem allgemeinen Absorptionsvermögen der Verbb. und ihrem molekularen Drehungsvermögen ein naher Zusammenhang existiert. Diejenigen Substanzen, welche die stärkere Absorption zeigen, haben auch das größere Drehungsvermögen. Eine Unters. der Spektren einiger *stereoisomerer Säuren der Äthylenreihe* zeigt, daß diese Regel auch hier gilt. Zum Verständnis der Einzelheiten muß auf die im Original gegebenen Kurven verwiesen werden. Neues experimentelles Material bringt die Arbeit nicht. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 8. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 199—209. Febr. London. Univ. Coll. Spektroskop. Lab.) POSNER.

G. Darzens, *Katalytische Hydrierung der ungesättigten Ester.* Wie die ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 152; C. **1905**. I. 589) lassen sich auch die Ester der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ bei 180° mit Hilfe von bei 280° gewonnenem, reduziertem Ni glatt zu den Estern der korrespondierenden gesättigten Säuren reduzieren. I. Aliphatische Reihe: Acryl- und Dimethylacrylsäureäthylester liefern *Propion-*, bezw. *Isovaleriansäureäthylester*, Önanthylidenessigester bildet *Pelargonsäureäthylester*. Die *ββ-Methylalkylacrylsäureester*, $CH_3 \cdot CR : CH \cdot COOC_2H_5$, gehen in die korrespondierenden gesättigten Ester $CH_3 \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ über. Diese disubstituierten Acrylsäureester erhält man durch Kondensation der Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ mit Chloressigester in Ggw. von Mg, wasserfreiem Ä. und etwas $HgCl_2$ — die Amalgamation muß mindestens 12 Stunden zuvor stattgefunden haben — und Behandeln der entstandenen *β*-Oxysäure mit P_2O_5. Undecylencarbonsäureäthylester, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOC_2H_5$, geht in den Ester der *n. Undecylsäure* über.

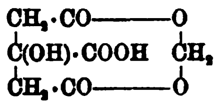
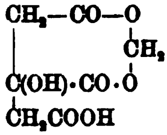
II. Aromatische Reihe: Zimtsäureester liefern unter den angegebenen Versuchsbedingungen die korrespondierenden *Phenylpropionsäureester*, Phenylcrotonsäureester die *n. Phenylbuttersäureester*. Der Benzolkern wird also nicht hydriert.

III. Hydroaromatische Reihe: Behandelt man die Disulfitverb. des Cyclohexanons mit KCN und verseift das entstehende Nitril in der Kälte mit HCl, so erhält man die Oxyhexahydrobenzoesäure. Der Ester dieser S. liefert bei der Einw. von P_2O_5 den *Δ*(1,2)-Tetrahydrobenzoesäureester, der bei der Hydrierung in der oben angegebenen Weise glatt in den *Hexahydrobenzoesäureester* übergeht. In gleicher Weise lassen sich die o-, m- und p-Methylhomologen darstellen. Kondensiert man Cyclohexanon in der oben beschriebenen Weise mit Chloressigester, behandelt den *β*-Oxyester mit P_2O_5 und hydriert den resultierenden Cyclohexenessigester, so erhält man glatt den *Hexahydrophenylessigester*, Kp_{17}. 98—100°. — Aus den 3 Methylcyclohexanonen erhält man die 3 Homologen dieses Esters. — Es gelingt

demnach auf die angegebene Weise, aus einem Aldehyd oder Keton C_n die Säure C_{n+2} aufzubauen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 328—31. [11/2*.].) DÜSTERB.

B. Karandejew, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Doppelsalzes $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot KNO_3$.* Die Arbeit stellt verschiedene Irrtümer H. TRAUBEs (N. Jahrb. f. Mineral. **1894**. I. 245) richtig und gibt das Achsenverhältnis 1:3,3181. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 135—52; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 71. 15/3. Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

E. Orlow, *Über die Kondensation einiger Oxysäuren mit Formaldehyd unter der Einwirkung von Pikrinsäure.* I. Eine Lsg. von 15 g Pikrinsäure, 5,1 g Formalin (38,9%ig.) und 13,7 g Citronensäure in CH_3OH wird bis zum Sieden erhitzt. Alsdann wird der CH_3OH verjagt. Nach dem Umkrystallisieren aus W. erhält man farblose Täfelchen der einbasischen *Säure* $C_7H_8O_7 + 2H_2O$ (I. oder II.); F. 98—118° unter Krystallwasserverlust. Es bildet sich anfänglich das Monohydrat $C_7H_8O_7 + H_2O$ und schließlich die wasserfreie Säure in Form eines Sirups. Die Verb. reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlsg. und alkalische Quecksilberjodkaliumlsg. ($2KJ \cdot HgJ_2$).

I.  II. 

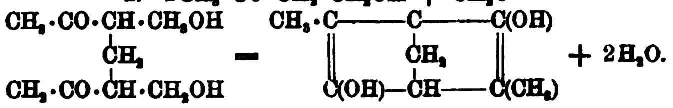
Diese letzteren Verss. weisen nach, daß Alkalien die Methylengruppe als CH_2O abspalten und dieses reduzierend wirkt. — Charakteristische Salze der Säuren waren nicht darzustellen.

II. Zu einer Lsg. von 30 g Pikrinsäure in 200 ccm CH_3OH fügt man 20,15 g Formalin (39% CH_2O) u. 9,83 g Weinsäure. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade erhält man nach dem Umkrystallisieren aus A. schwachgelbe Blättchen, aus Ä. grünliche Täfelchen der *Doppelverb.* $2C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_8O_6$ vom F. 115 bis 117°; ll. in A., Ä., W., Chlf., Bzl., $C_6H_5NO_2$. In wss. und alkoh. Lsg. zerfällt die Doppelverb., welche wahrscheinlich als Grundbestandteil Dimethylentartrat enthält, in Pikrinsäure und $C_6H_8O_6$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1211—16. 23/3. 1907. [20/8. 1906.] Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

E. Orlow, *Über die Kondensation von Acetessigester und Formalin in Gegenwart von Natriumhydroxyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Zu einer Lsg. von 12 g NaOH in 24 g W. fügt man unter Abkühlung 39 g Acetessigester. Es resultiert eine weiße M., die unter Formalinzugabe (23 g einer 38,9%ig. Lsg.) in einer Reibschale zerkleinert wird. Man fügt zu der sich erwärmenden gelblichen Fl. etwas W., erhitzt auf dem Wasserbade, trennt von den sich ausscheidenden Sodakrystallen und extrahiert mit Ä.; die wss. Lsg. wird nach dem Konzentrieren mit verd. HCl bearbeitet; beim Erhitzen scheidet sich ein Öl aus, das in der Kälte zu einem orangefarbenen Harz erstarrt. Behufs Reinigung löst man dasselbe in wss. Alkali und fällt aufs neue mit HCl. Es ist in W. wl., l. in wss. Alkalien und Ammoniak, in Essigester, Chlf., Nitrobenzol, Phenol u. p-Toluidin. Der schellackähnliche *Körper* hat nach der Analyse und Molekulargewichtsbest. die Formel $C_9H_{12}O_2$. Seine wss. Lsg. reagiert schwach sauer. Er bildet sich nach den Gleichungen:

1. $2CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + 2CH_2O + 3H_2O =$
$2CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + Na_2CO_3 + CO_2 + 2C_2H_5OH,$

2. $2CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + CH_2O =$



Da sich aber bei diesem Prozeß auch Eg. bildet, so vollziehen sich wahrscheinlich außer der Hauptrk. noch Nebenrkk. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1200 bis 1204. 23/3. 1907. [20/8. 1906.] Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen in der Pyranreihe.* V. *α,α'-Diketopimelinsäuren*, $C_nH_{2n-4}O_6$. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 452; C. **1906**. I. 1105; s. auch S. 739, 825 u. 1053.) Die Salze der *α,α'*-Diketopimelinsäuren verwandeln sich in vielen Fällen beim Umkrystallisieren in zähfl. Prodd. Die Darst. der Ester und die Reinigung der Ketonderivate bietet einige Schwierigkeiten. — *Diketopimelinsäure*, $C_7H_8O_6$ = COOH·CO·CH_2·CH_2·CH_2·CO·COOH, durch Verseifen von Methylenbisoxalessigester mit verd. HCl oder durch Kochen von Methylenbisoxalessigsäuredianhydrid mit der 3—4-fachen Menge W., Krystalle aus Essigester unter Zusatz einiger Tropfen Bzl., F. 127° unter Zers., ll. in W. und A., wl. in Ä., unl. in Bzl. $C_7H_6O_6Na_2$, Krystalle aus verd. A. — *Diketopimelinsäuremethylester*, $C_9H_{12}O_6$, durch achtstündiges Erhitzen der freien S. mit der zehnfachen Menge absol. Holzgeist im Rohr auf 140—150°, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 62°, ll. in A., swl. in Ä. u. Bzl. — *Disemicarbazon des Diketopimelinsäuremethylesters*, $C_{11}H_{20}O_6N_6$, Krystalle aus Ameisensäure + A., F. 250—251° unter Zers., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Diketopimelinsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}O_6$, erhalten wie der Methylester oder durch 8—10-stündiges Kochen des Methylenbisoxalessigsäuredianhydrids mit der 2—3-fachen Menge absol. A. am Rückflußkühler, Fl., die selbst im absol. Vakuum nicht völlig unzers. sd. — *Disemicarbazon des Diketopimelinsäureäthylesters*, $C_{13}H_{22}O_6N_6$, Krystalle aus Ameisensäure + A., F. gegen 250° unter Zers., unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — *Diphenylhydrazon des Diketopimelinsäureäthylesters*, $C_{23}H_{28}O_4N_4$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 147°. — *Dioxim des Diketopimelinsäureäthylesters*, $C_{11}H_{18}O_6N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 144°. — *Diketopimelinsäureanhydrid*, erhalten durch Erhitzen von 1 Tl. Diketopimelinsäure mit 3 Tln. Acetylchlorid am Rückflußkühler, bis Lsg. erfolgt, Fl., die bei der Einw. von W., A. oder Anilin die freie Diketopimelinsäure, bezw. deren Diäthylester oder Dianilid liefert und daher eine polymolekulare Formel, z. B.:

CO·CO·CH_2·CH_2·CH_2·CO·CO·O·CO·CO·CH_2·CH_2·CH_2·CO·CO·O, (Ring: erstes CO mit letztem O verbunden)

besitzen dürfte. — *Diketopimelinsäuredianilid*, $C_{19}H_{18}O_4N_2$, aus 1 Mol. Diketopimelinsäureanhydrid und 2 Mol. Anilin in äth. Lsg. oder aus 1 Mol. Methylenbisoxalessigsäuredianhydrid und 2 Mol. Anilin, wollige Nadeln aus sd. Bzl., F. 192—193°, swl. in den organischen Lösungsmitteln. — *Disemicarbazon der Diketopimelinsäure*, $C_9H_{14}O_6N_6 + 2H_2O$, Krystalle aus Ameisensäure + A. oder aus sd. W., F. gegen 210° unter Zers., unl. in fast allen organischen Lösungsmitteln, l. in $KHCO_3$-Lsg. — *Diphenylhydrazon der Diketopimelinsäure*, $C_{19}H_{20}O_4N_4$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. gegen 130° unter Zers., l. in $KHCO_3$. — *Diketopimelinsäureazin*, $C_7H_8O_4N_2$ =

COOH·C:N·N:C(COOH)·CH_2·CH_2·CH_2 (Ring: C mit letztem CH_2 verbunden), aus Hydrazinhydrat und Diketopimelinsäure, Nadeln aus verd. A., F. gegen 210° unter Zers., l. in $KHCO_3$. — *Diketopimelinsäuredioxim*, $C_7H_{10}O_6N_2$, Krystalle, die sich beim Umkrystallisieren zers., F. 175° unter Zers., ll. in den organischen Lösungsmitteln, geht beim Kochen mit W. in das *Glutarsäuredinitril* über. Durch Na-Amalgam wird die Diketopimelinsäure zur *Dioxypimelinsäure*, COOH·CHOH·CH_2·CH_2·CH_2·CHOH·COOH, zähfl., nicht krystallisierbares Prod., reduziert, welche ihrerseits bei 15-stündigem Erhitzen mit HJ und rotem P in Pimelinsäure übergeht.

β-Methyl-α,α'-diketopimelinsäure, $C_8H_{10}O_6$ = COOH·CO·CH_2·CH(CH_3)·CH_2·CO·COOH, durch Verseifung des Äthylidenbisoxalessigesters oder durch Hydratation des Äthylidenbisoxalessigsäuredianhydrids, Krystalle aus Essigester, F. 140° unter Zers., ll. in Ä., fast unl. in k. Essigester u. Bzl. — *Methyldiketopimelinsäure-*

methylester, $C_{10}H_{14}O_6$, durch 7—8-stündiges Erhitzen des Dianhydrids mit absolutem Methylalkohol am Rückflußkühler, Fl., Kp_{15}. 172—176°. — *Methyldiketopimelinsäuredianilid*, $C_{20}H_{20}O_4N_2$, aus 1 Mol. Dianhydrid u. 2 Mol. Anilin, Krystalle aus sd. A., F. 135°, unl. in $KHCO_3$. — *Disemicarbazon der Methyldiketopimelinsäure*, $C_{10}H_{16}O_6N_6$, Krystalle aus sd. W., F. gegen 210° unter Zers., wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Dioxim der Methyldiketopimelinsäure*, $C_8H_{12}O_6N_2$, Krystalle, wird durch sd. W. in *β-Methylglutarsäuredinitril*, $C_6H_8N_2$, Fl., Kp_{10}. 140°, verwandelt. — *β-Methylglutarsäure*, $COOH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$, F. 86°. — *β-Methylglutarsäureanhydrid*, erhalten durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen der freien S. mit der 2—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid, F. 41°, Kp_{10}. 145°. — *β-Methylglutarsäurephenylamid*, $C_{12}H_{15}O_3N$, aus dem Anhydrid und Anilin in Benzollsg., Krystalle aus Bzl., F. 117°.

β-Äthyl-α,α'-diketopimelinsäure, $C_9H_{12}O_6$ = $COOH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, durch Erhitzen von Propylidenbisoxalessigsäuredianhydrid mit W. bis zum Aufhören der CO_2-Entw., Krystalle aus Essigester, F. 140° unter Zers. — *Äthyldiketopimelinsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_6$, durch achtstündiges Erhitzen des Dianhydrids mit absol. Holzgeist am Rückflußkühler, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 86°. — *Äthyldiketopimelinsäuredianilid*, $C_{21}H_{22}O_4N_2$, aus 1 Mol. Dianhydrid und 2 Mol. Anilin, Krystalle aus Bzl. oder verd. A., F. 114°, unl. in $KHCO_3$. — *Disemicarbazon der Äthyldiketopimelinsäure*, $C_{11}H_{18}O_6N_6$, Krystalle aus Chlf. + A., F. gegen 210° unter Zers., unl. in W., A. und den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Dioxim der Äthyldiketopimelinsäure*, $C_9H_{14}O_6N_2$, Krystalle, F. 170° unter Zers., wird durch sd. W. in *β-Äthylglutarsäurenitril*, $C_7H_{10}O_2$, Fl., Kp_{12}. 144°, verwandelt. — *β-Äthylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, F. 73°. — *β-Äthylglutarsäureanhydrid*, $C_7H_{10}O_3$, durch Erhitzen der S. mit der 2—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid, Fl., Kp_{12}. 158°. — *β-Äthylglutarsäurephenylamid*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus 2 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Anilin in Benzollsg., Krystalle aus Bzl., F. 110°.

β-n.-Hexyl-α,α'-diketopimelinsäure, $C_{13}H_{20}O_6$ = $COOH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, durch Erhitzen des Önanthylidenbisoxalessigsäuredianhydrids mit W. am Rückflußkühler, krystallisiert aus W. mit 2 Mol. Krystallw., verliert das Krystallw. bei 110° und krystallisiert dann wasserfrei aus Essigester + PAe., ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Hexyldiketopimelinsäuremethylester*, $C_{15}H_{24}O_6$, durch achtstündiges Erhitzen des Dianhydrids mit absol. Holzgeist am Rückflußkühler, Fl., Kp_{16}. 206°. — *Hexyldiketopimelinsäuredianilid*, $C_{25}H_{30}O_4N_2$, aus 1 Mol. Dianhydrid und 2 Mol. Anilin, Krystalle aus verd. A., F. 104°. — *Disemicarbazon der Hexyldiketopimelinsäure*, $C_{15}H_{26}O_6N_6$ + $2H_2O$, Krystalle aus A. + Chlf., wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Dioxim der Hexyldiketopimelinsäure*, $C_{13}H_{22}O_6N_2$, Krystalle aus Bzl., F. 180° unter Zers., wird durch sd. W. in *β-Hexylglutarsäuredinitril*, $C_{11}H_{18}N_2$, Fl., Kp_{14}. 180°, verwandelt. — *β-n.-Hexylglutarsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 37—38°, unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *Hexylglutarsäureanhydrid*, $C_{11}H_{18}O_3$, farblose, dickliche Fl., Kp_{12}. 194°, krystallisiert in Chlormethyl. — *Hexylglutarsäurephenylamid*, $C_{17}H_{26}O_3N$, aus je 1 Mol. Anhydrid u. Anilin in Benzollsg., Krystalle, F. 73°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 75—95. 5/2. Nancy. Chem. Inst.) Düsterbehn.

G. **Stadnikow**, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von α-Amino- und Iminosäuren.* Nach Erlenmeyer sen. und seinen Mitarbeitern (Liebigs Ann. **177**. 111; **200**. 120; **205**. 1) entsteht bei der Einw. von Blausäure auf Aldehydammoniak neben α-Aminonitril auch Iminonitril. Die B. letzterer Verb. wurde durch Zusammentreten zweier Mol. Aminonitril unter Abspaltung von NH_3 erklärt. Der Vf. glaubt, entsprechend der Erklärung, die Zelinsky und Stadnikow (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1722—32; C. **1906**. II. 40) für Reaktionsmechanismus der

B. von α-Aminosäuren gegeben haben, auch für die Iminosäuren die intermediäre B. eines Oxynitrils annehmen zu dürfen, das dann mit dem Aminonitril in Rk. treten würde:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CN + CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CN = H_2O + [CN\cdot CH(CH_3)]_2NH.$$

Die in dieser Richtung angestellten Verss. haben zu einem positiven Resultate geführt; tatsächlich erhielt der Vf. das Iminonitril aus Oxy- und Aminonitril, so daß hiermit auch die oben erwähnte Annahme von ZELINSKY und STADNIKOW bestätigt wird. — Auch die Ester von Aminosäuren reagieren mit Oxynitrilen unter B. von Iminonitrilen, bezw. Iminosäuren.

Fügt man zu einer wss. Lsg. von salzsaurem α-Aminopropionitril, die mit einer äth. Lsg. von Acetaldehyd überschichtet ist, unter Schütteln allmählich eine wss. Lsg. von KCN hinzu u. verseift dann die wss. u. äth. Lsg. durch Kochen mit HCl, so erhält man neben wenig Alanin die *Iminodipropionsäure*, $[CO_2H\cdot CH(CH_3)]_2NH$, in 73,5% Ausbeute. Diese müßte eine bei weitem geringe sein, falls das Iminonitril durch Kondensation von 2 Mol. Aminonitril entstände. Die Iminosäure schm. bei 235—236° unter Zersetzung, ist in W. ll., in A., Ä. und PAe. unl., verhält sich gegen Nickelhydroxyd wie eine einbasische, gegen Kupfercarbonat wie eine zweibasische Säure. — $(C_6H_{10}O_4N)_2Ni$. Glasähnliche, grüne Masse. — $Cu\cdot C_6H_9O_4N$. Grünes Pulver, löslich in Wasser. — Sowohl das Ni-Salz, wie das Cu-Salz geben mehrere, verschieden gefärbte Hydrate. — $Cu\cdot C_6H_9O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. — Die Iminopropionsäure wird auch durch Umsetzung von salzsaurem α-Alaninäthylester mit Acetaldehyd und KCN und durch nachfolgendes Verseifen des Reaktionsprod. mit HCl erhalten. — In der gleichen Weise gibt der Glutaminsäureäthylester mit KCN und Acetaldehyd die *Glutariminopropionsäure*, $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$; leimähnliche M., die beim Behandeln mit Aceton erstarrt. — $Cu(C_8H_{10}NO_6)_2 + 3H_2O$. Blaugrüne Krystalle aus W. durch A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1014—19. 23/3. [14/2.] Moskau. Organ. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

A. Ssaposhnikow, *Zur Theorie der Nitrierung von Cellulose.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1192—1200. 18/3. — C. **1907**. I. 946.) v. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow, *Über die Zersetzung der Nitrocellulose bei Temperaturen unterhalb des Entflammungspunktes.* II. Der erste Teil der Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 822; C. **1906**. I. 339) bezog sich auf das unl. Pyroxylin, während die vorliegende Abhandlung über das weniger nitrierte Pyroxylin, etwa von der Zus. $C_{24}H_{31}(O\cdot NO_2)_9O_{11}$, handelt. Die Verss. wurden in den Grenzen von 165—120° ausgeführt. Beim Erhitzen auf 165° geht eine lebhafte Zers. vor sich, welche nach etwa $^1/_2$ Stunde in einer starken Explosion endet. Zwischen 160 bis 120° vollzieht sich die Zers. ruhig unter Ausscheidung von gasförmigen Prodd., deren qualitative Zus. unabhängig von der Temperatur dieselbe ist: Wasserdämpfe, NO, CO_2, CO, N. Am Ende der Zers. bleibt ein fester Rückstand von veränderlicher Zus. nach. Die quantitative Zus. der Gase ändert sich bei den Temperaturen von 160—150° wenig; von 145° an greift eine starke Veränderung Platz, indem die M. des NO sich verringert, die der CO_2 größer wird. Eine weitere starke Veränderung ist zwischen 125—120° zu merken, indem sich die quantitative Zus. fast aller Gase ändert.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Sie nimmt intensiv von 160—155° ab; hier macht sich ein Sprung bemerkbar, und die Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit verringert sich bedeutend. Eine weitere Verringerung läßt sich von 145—125° konstatieren. Das lösliche Pyroxylin zeigt

also im allgemeinen Charakter der Zers. Ähnlichkeit mit dem stickstoffreichen. Nur ist die Abhängigkeit der Art der Zers. von der Temperatur in dem vorliegenden Fall noch komplizierter, als in dem früher betrachteten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1186—92. 23/3. St. Petersburg. Lab. d. Michail-Artill.-Akad.) LUTZ.

H. Guillemard, *Über die Alkylierung der Metallcyanide.* (Vgl. S. 669 u. 948.) Vf. hat den Einfluß der Temperatur und Reaktionsdauer auf die B. von Nitril und Carbylamin bei der Einw. der Alkylierungsmittel auf verschiedene Metallcyanide studiert. — 1. Kaliumcyanid: Mit Jodäthyl erhält man ausschließlich Propionitril; das entstehende Carbylamin verbindet sich sogleich mit dem Jodäthyl. Neutrales Methylsulfat liefert ausschließlich Acetonitril; das entstehende Carbylamin wird durch die Acidität des Methylsulfats zers. Mit den Sulfovinaten erhält man ein Gemisch von Nitril und Carbylamin, welches um so mehr Carbylamin enthält, je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten wird. — 2. Silbercyanid: Jodäthyl bildet bei 80° innerhalb 4 Stdn. die theoretische Menge Carbylamin. Bei höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer nimmt die Ausbeute an Carbylamin rasch ab. Neutrales Methylsulfat reagiert mit Silbercyanid kaum. Bariumsulfovinat reagiert mit dem Cyanid leicht, jedoch enthält das Destillat weder Nitril, noch Carbylamin. — 3. Zinkcyanid: Jodäthyl reagiert unterhalb 150° nicht; bei dieser Temperatur bildet sich eine geringe Menge Carbylamin, bei 160° ein Gemisch von Nitril und Carbylamin. — 4. Nickelcyanid: Jodäthyl bildet bis 140° ausschließlich Carbylamin, oberhalb dieser Temperatur ein Gemisch von Nitril u. Carbylamin. — 5. Cuprocyanid: Jodäthyl bildet bis 130° nur Carbylamin, bei höherer Temperatur ein Gemisch von Nitril u. Carbylamin. — 6. Quecksilbercyanid: Jodäthyl liefert oberhalb 120° nur geringe Mengen von Nitril; das von 100° ab entstehende Carbylamin verbindet sich mit dem Jodäthyl, weil die Cyanidverb. nicht beständig ist. — 7. Silberkaliumdoppelcyanid: Reagiert kaum mit Jodäthyl, dagegen leicht mit Kaliumsulfovinat unter B. von Argentoäthylcyanid, $AgNC\cdot CNC_2H_5$. — 8. Kalium-, Blei- und Silberferrocyanid: Bilden mit Jodäthyl Äthylferrocyanid, welches sich von 80° ab in ein Gemisch von Nitril und Carbylamin spaltet. — 9. Kalium- und Silberferricyanid: Verhalten sich wie die vorhergehenden Salze mit der Ausnahme, daß die Nitrilbildung erst bei 140° beginnt. — 10. Kalium- u. Silberkobalticyanid: Bilden bis 100° ausschließlich Carbylamin, weiterhin ein Gemisch von Nitril und Carbylamin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 326—28. [11/2.*].) DÜSTERBEHN.

Jaroslav Milbauer, *Über das Tetramethyliumplatincyanür.* $[N(CH_3)_4]_2Pt(CN)_4$, farblose Krystalle, sll. in W., aus Tetramethyliumhydroxyd durch Neutralisation (Lackmus) mit Platincyanwasserstoffsäure. Zerfällt durch Glühen unter Rücklassen von Pt-Schwamm. $AgNO_3$-Lsg. fällt quantitativ Silberplatincyanür. Zeigt keine Phosphorescenz, keinen Dichroismus und keine Tribolumineseenz. Lsgg. optisch inaktiv.

Nach der krystallographischen Unters. von **Frant. Slavík** ist das Salz monoklin-hemimorph (a : b : c = 0,9068 : 1 : 0,6729) tafelförmig infolge Entw. des Klinopinakoids. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 135—36. 12/3. [21/1.] Prag. Chem. Lab. der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Richard Willstätter u. **Hans Veraguth**, *Zur Kenntnis der Cyclooctanreihe.* II. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1975; C. **1905**. II. 123.) Die eingehendere Unters. des *Cyclooctadiens* führte zu zwei weiteren KW-stoffen C_8H_{12} u. zum Cyclooctan. Das Cyclooctadien addiert HBr zu einem gesättigten Dihydrobromid. Das Hydrobromid reagiert träge mit Br, es wird nicht perbromiert, sondern

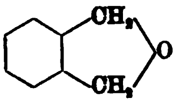
nimmt nur 2 Atome Br auf. Dem Dihydrobromid des Cyclooctadiens läßt sich durch Erhitzen mit KOH oder Chinolin HBr entziehen zu einem doppelt ungesättigten KW-stoff C_8H_{12} vom Kp. 143—144°. Während das erste Cyclooctadien sehr unbeständig ist und sich geradezu explosionsartig polymerisiert, ist das Isomere sehr beständig und polymerisiert sich weder beim Aufbewahren, noch beim Kochen; das erste Cyclooctadien hat unangnehmen, penetranten, an Phosphorwasserstoff erinnernden, das zweite einen angenehmen, milden, an Tropiliden erinnernden Geruch; hinsichtlich der Addition von HBr stimmen beide überein. Nach der Ähnlichkeit im Verhalten mit Cyclopentadien scheint es den Vff. wahrscheinlich, daß dem ersten KW-stoff Formel I. mit konjugierten Doppelbindungen entspricht; welche von den noch möglichen Formeln II. und III. dem zweiten Dien zukommt, ist un-

I. $\begin{array}{l} CH:CH\cdot CH:CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH:CH\cdot CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array}$ III. $\begin{array}{l} CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH \end{array}$

sicher; es ist auch möglich, daß das zweite Dien ein Gemisch zweier Cyclooctadiene mit sehr ähnlichen Eigenschaften ist. Die Vff. bezeichnen deshalb das erste Cyclooctadien vorläufig mit α, das zweite mit β.

β-Cyclooctadien läßt sich nach Sabatier und Senderens glatt zu einem gesättigten KW-stoff C_8H_{16}, reduzieren, der gegen Permanganat beständig ist, zwischen 145 und 148° siedet und bei der Oxydation mit HNO_3 reichlich Korksäure (und β-Methyladipinsäure?) liefert. Die B. der Korksäure macht es gewiß, daß der gesättigte KW-stoff und die ganze Reihe von Verbb. vom Alkaloid bis zu ihm wirklich den Ring von 8 C-Atomen enthält. Der Achtring zeigt also gar nicht geringe Beständigkeit. — Die Vff. erhielten das *Cyclooctan* krystallisiert u. rein, die niedriger sd. Anteile haben möglicherweise eine Beimischung enthalten. — Erhitzt man Cyclooctadiendihydrobromid mit Chinolin bei etwa 200°, so wird glatt β-Cyclooctadien gebildet, bei höherer Temperatur sind höher sd. KW-stoffe beigemischt, unter denen die *B. von Naphthalin* hervorzuheben ist; auch aus o-Xylylenbromid und Chinolin wurde an Stelle des zu erwartenden bicyclischen KW-stoffs C_8H_8 Naphthalin erhalten; beim Erhitzen mit Ätzkali aber entstand aus o-Xylylenbromid o-Xylylenoxyd (IV.). Es ist zweifelhaft, ob das Kohlenwasserstoffgerüst der angewandten Bromide oder das des Chinolins das Naphthalinmolekül gebildet hat.

Aus α-Cyclooctadien u. HBr entsteht ein Gemisch von 5 Tln. Dihydrobromid und 1 Teil gesättigtem Monohydrobromid von der Zus. $C_8H_{13}Br$. Letzteres liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 150—180° ein neues Isomeres des Cyclooctadiens vom Kp. 138—139°, das nur eine einzige Doppelbindung enthält u. sich mit 1 Mol. HBr wieder zum Monohydrobromid verbindet; die Vff. nennen dieses Isomere nach der Nomenklatur Baeyers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3771; C. **1901**. I. 365) *Bicyclooctea*. Die Brückenbildung dürfte schon bei der Dest. von *des*-Trimethylgranataninammoniumhydroxyd eingetreten sein u. nicht erst aus Cyclooctadien. — β-Cyclooctadien gibt mit HBr lediglich Dihydrobromid. — Bei gelinder Oxydation mit Permanganat verwandelt sich Bicyclooocten in ein α-Oxyketon der Formel V.; oxydiert man dieses mit Chromsäure weiter, so wird eine krystallisierende, von beiden

IV. 

V. $(C_6H_{10})\!<\!\begin{array}{l} CO \\ CHOH \end{array}$

Hexahydrophthalsäuren verschiedene Säure gebildet. — Das Bicycloocten füllt die Lücke zwischen den Cyclooctadienen u. dem Tricyclooctan aus und zeigt, daß im Kohlenstoffachtring die Umwandlung einer Äthylenbindung in eine Brückenbindung in der Tat vorkommt.

Experimenteller Teil. Zur Trennung von *des-Dimethylgranatanin* und

Methylgranatanin verd. man das Gemisch mit der achtfachen Menge Sprit und bearbeitet mit Methyljodid; Methylgranataninjodmethylat fällt rein u. fast vollständig aus, während in der Mutterlauge das Dimethylgranataninjodmethylat gel. bleibt. — *α-Cyclooctadien* (I.); Darst. aus *des*-Dimethylgranatanin, siehe Original; D^0_4. 0,884; gibt mit Br sirupöse Prodd. — *Hydrobromid des Bicyclooctens* (*Brombicyclooctan*), $C_8H_{13}Br$; entsteht neben dem Dihydrobromid aus *α*-Cyclooctadien u. Eg.-HBr bei —10°; wasserklares, ziemlich dickflüssiges Öl von süßlichem Geruch, Kp_{15}. 92,5 bis 93° (korr.), D^0_4. 1,330; sll. in A. und Holzgeist, mischbar mit Ä., Aceton, Chlf., Gasolin u. CS_2; färbt sich bei Luftzutritt dunkel u. scheidet schwarze Prodd. ab. — *Dihydrobromid des Bicyclooctens* (*Dibromcyclooctan*), $C_8H_{14}Br_2$; entsteht auch aus *β*-Cyclooctadien und HBr. Etwas dickflüssiges, süßlich riechendes, farbloses Öl, $Kp_{12,5}$. 150—151° (korr.); mischbar mit Ä., Chlf., Aceton, Gasolin, Eg. etc. D^0_4. 1,662; wird bei Luftzutritt hellrosa, dann dunkelstahlblau, fluoresciert und zeigt rotviolette Oberflächenfarbe. — *β-Cyclooctadien*, C_8H_{12}; farblos, leichtflüssig, lichtbrechend; D^0_4. 0,887; gibt mit konz. H_2SO_4 intensive Orangefärbung; reduziert Permanganat energisch und addiert Br momentan; gibt mit HBr Dibromcyclooctan. — *Tetrabromcyclooctan*, $C_8H_{12}Br_4$; aus dem Dihydrobromid des Bicyclooctens und überschüssigem Br bei Ggw. von Jod oder Eisen. Lange, zugespitzte Prismen (aus Ä.), F. 132,5°, l. in 10—12 Tln. h. A., wl. in k. A., zll. in Ä., ll. in Essigester, sll. in CS_2, zwl. in Gasolin; ist gegen Permanganat beständig. — *o-Xylylenoxyd*, C_8H_8O (IV.); farbloses, lichtbrechendes, intensiv nach Bittermandelöl riechendes Öl, Kp. 192° (korr.); D. 1,098; mit Wasserdampf flüchtig; geht mit metallischem Na teilweise in das Na-Salz der o-Toluylsäure über.

Bicycloocten, C_8H_{12}; leichtflüssiges, lichtbrechendes Liquidum von tropilidenähnlichem Geruch; Kp. 137,5—139° (korr.); D^0_4. 0,9097; gibt mit konz. H_2SO_4 schwach gelbliche Färbung, mit $KMnO_4$ in Aceton + W. das *Oxyketon* $C_8H_{12}O_2$ (V.); lange Nadeln (aus Ä.), F. 65—65,5°; sll. in W., löst sich nach längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht mehr klar im W.; reduziert ammoniakalische Silberlsg. beim Erwärmen, gibt mit Semicarbazid ein *Semicarbazon*, derbe Prismen, Zersetzungspunkt 251°; wl. in h. W., fast unl. in A. — *Cyclooctan*, C_8H_{16}; Krystalle, Kp_{710}. 145,3—148°, F. 11,5°; D^0_4. 0,849—0,850, D^{20}_4. 0,833—0,835. — *β-Methyladipinsäure* (?), $C_7H_{12}O_4$; derbe Krystalle (aus Bzl.), zu Büscheln vereinigte, flache Blättchen (aus W.), F. 86—92°, sll. in k. W. und k. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 957—70. 9/3. [25/2.] Zürich. Chem. Lab. des eigenöss. Polytechnik.) Bloch.

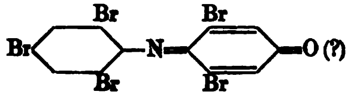
Herbert Drake Law u. **Frederick Mollwo Perkin**, *Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe.* Die Vff. untersuchen die Prodd. der Oxydation aromatischer KW-stoffe durch verschiedene Oxydationsmittel. In allen Fällen wurden wechselnde Ausbeuten an Monoaldehyden erhalten. Daneben entstanden häufig kleine Mengen von Alkoholen. Zuweilen, namentlich bei der Verwendung von Persulfaten als Oxydationsmittel entstanden beträchtliche Mengen von Harz.

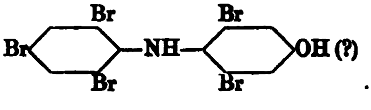
	Elektrolyt. Oxydation	Bleisuperoxyd	Mangansuperoxyd	Persulfate	Chromyldichlorid
Toluol . . .	10—20	18—24	5	78	44
o-Xylol . .	25—30	28	38	—	65
p-Xylol . .	25—35	27,5	14,5	35—48	70—80
m-Xylol . .	10—15	20	—	44	60
Mesitylen . .	10—15	8,5	16	5,8	5,5
ψ-Cumol . .	10—12	11	17	—	5
Cymol . . .	10	10	1	0,5	8

Obige Zusammenstellung gibt die prozentualen Ausbeuten an Aldehyden mit verschiedenen Oxydationsmitteln. (Proceedings Chem. Soc. 23. 11. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London 91. 258—63. Febr. London. Borough Polytechn. Inst. Chem. Lab.) POSNER.

Alice Emily Smith und Kennedy Joseph Previté Orton, *Umlagerungen hochsubstituierter Nitraminobenzole. II. s-Tribrom-1-nitraminobenzol.* (Fortsetzung von Journ. Chem. Soc. London **87**. 389; C. **1905**. I. 1595.) Behandelt man 2,4,6-Tribrom-1-nitraminobenzol, $C_6H_2Br_3 \cdot NHNO_2$, mit H_2SO_4 oder mit einem Gemisch von H_2SO_4 und Eg., so wird, wie früher gefunden worden ist, ein Bromatom durch die Nitrogruppe ersetzt, und es entsteht 2,6-Dibrom-4-nitroanilin. Innerhalb sehr enger Temperatur- u. Konzentrationsgrenzen der H_2SO_4 wird dagegen das Nitramin teilweise in Bromphenyliminobenzochinone umgewandelt, analog wie Hexachlorphenyliminobenzochinon aus 1-Trichlornitraminobenzol entsteht. Bei den Bromverbb. wird jedoch stets ein Gemisch zweier Phenyliminobenzochinone gebildet, nämlich ein Penta- u. ein Hexabromderivat, $C_6H_2Br_3 \cdot N{=}C_6H_2Br_2{=}O$ u. $C_6H_2Br_3 \cdot N{=}C_6HBr_3{=}O$, indem bei der Rk. Brom in Freiheit gesetzt wird.

Die Prodd. der Zers. von *s-Tribromnitraminobenzol* in essigsaurer Lsg. durch H_2SO_4 hängen sehr von den Bedingungen, d. h. Temperatur, Wassermenge und H_2SO_4-Menge ab. Je höher die Temperatur ist, und je größer die H_2SO_4-Menge, um so mehr *2,6-Dibromnitroanilin* entsteht, und um so mehr Brom wird eliminiert. Wenn das Gewichtsverhältnis H_2SO_4 : Eg. über 1 : 1 oder die Temperatur über 20° ist, so entsteht als Hauptprod. *2,6-Dibrom-4-nitroanilin*, $C_6H_4O_2N_2Br_2$. Gelbe Krystalle. F. 203°; wl. in A. Bei anderen Verhältnissen erhält man weniger von dieser Verb. u. entsprechend mehr von einer roten Substanz, die ein Gemisch von Bromchinonanilen darstellt. Will man diese gewinnen, so löst man 5 g des Nitramins in 100 ccm Eg. u. setzt unter Kühlung ein Gemisch von je 50 ccm Eg. u. 95%ig. H_2SO_4 zu. Nach einer Stunde wird auf Eis gegossen. In der Mutterlauge konnte s-Tribrombenzoldiazoniumsalz nachgewiesen werden. Die beiden Bromchinonanile lassen sich nur schwierig durch Extraktion mit sd. PAe. und Umkrystallisieren aus Bzl. + PAe. trennen. Der Rückstand der Extraktion ist: *2,4,6-Tribromphenylaminodibrombenzochinon* (*Pentabromchinonanil*), $C_{12}H_4ONBr_5$ (I.). Dunkelrote, bronzeglänzende Nadeln aus Lg. oder Bzl. + Lg. F. 171°; ll. in Chlf., Bzl. und Aceton; swl. in Eg., A. und Lg. Wird durch konz. H_2SO_4 oder beim Kochen mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert unter B. von s-Tribromanilin u. 2,6-Dibromchinon. Löst man das Pentabromchinonanil in Aceton und reduziert mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkstaub und Eg., so entsteht *2,4,6,Tribromphenyl-2',6'-dibrom-4'-hydroxyphenylamin*, $C_{12}H_6ONBr_5$ (II.). Lange, farblose Nadeln aus Lg.

I. 

II. 

F. 155—156°; ll. in Chlf., Bzl., A.; zll. in Eg.; wl. in Lg.; l. in Alkali. Wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Bzl.-Lsg. leicht in das Chinonanil zurückverwandelt. — *2,4,6-Tribromphenyliminotribrombenzochinon* (*Hexabromchinonanil*), $C_{12}H_3ONBr_6 = C_6H_2Br_3 \cdot N{=}C_6HBr_3{=}O$. Aus dem PAe.-Extrakten (s. oben). Wurde durch Krystallisation nicht ganz rein erhalten, wohl aber auf dem Umweg über das Reduktionsprod. Es bildet dann hellrote Nadeln aus Lg. oder dunklere Prismen aus Bzl. F. 134—135°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion in Acetonlsg. mit Zinkstaub und Eg. *2,4,6-Tribromphenyltribrom-4-hydroxyphenylamin*, $C_{12}H_5ONBr_6 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot C_6HBr_3OH$. Weiße Nadeln aus

Chlf. oder Prismen aus Eg. F. 207°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Wird in Bzl.-Lsg. durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder in Eg. mit Chromsäure zum Hexabromchinonanil anoxydiert. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 14. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 146—53. Februar. Bangor. Univ. Coll. of North Wales.) Posner.

B. Menschutkin, *Über die Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Anilin und Phenylhydrazin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1229—39. 18/3. — C. **1906**. II. 1839; **1907**. I. 880.) v. Zawidzki.

Friedrich Leuchs, *Zur Kenntnis des o-Nitroanilins.* Durch Reduktion des o-Nitroacetanilids mit Stanniol u. konz. HCl bei 5—10° und elektrolyt. Entzinnung des entstandenen Zinndoppelsalzes erhält man *Acetyl-o-phenylendiamin*, $C_8H_{10}ON_2$, nadelförmige Prismen (aus Ä.), F. 132°; ll. in W., A. u. h. Bzl., weniger l. in Ä. Gibt mit Caroscher Säure in mit Ä. überschichteter wss. Lsg. *o-Nitrosoacetanilid*, $C_8H_8O_2N_2$ (vgl. Brand, Stohr, S. 466); grüne Krystalle (aus h. A.), F. 107,5°; ll. in Ä. Reagiert mit KCN wie Isobutyramidin (Schlenk, Diss., München 1905); es entsteht eine Verb. vom F. 224° (fast weiße Prismen aus W.), unl. in Ä. u. A., wl. in Eg., die mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. eine wahrscheinlich dem Porphyrexid entsprechende, kirschrote Verb. gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1083—87. 23/3. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Bloch.

M. Busch und **Ed. Meußdörffer**, *Über die inneren Anhydride von Thiosemicarbazidessigsäuren.* Wie Busch, Schneider u. Walter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3888; C. **1904**. I. 26) gezeigt haben, gibt der *Diphenylthiosemicarbazidessigester*, $C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, bei vorsichtiger Verseifung neben der *entsprechenden Säure* ein inneres *Anhydrid*, dem die Formel I. oder II. zukommt.

I. $C_6H_5\cdot N—NH—C:N\cdot C_6H_5$ / $CH_2\cdot CO\cdot S$ II. $C_6H_5\cdot N—NH—CS$ / $CH_2\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5$

Während für das Anhydrid bisher infolge der Unmöglichkeit, den S gegen O auszutauschen, u. bei der geringen Widerstandsfähigkeit der Verb. gegen Alkalien die Formel I. bevorzugt wurde, hat die Unters. der Anhydride, die aus dem Phenylsemicarbazidessigester u. dem Phenyläthylsemicarbazidessigester entstehen, gezeigt, daß in den fraglichen Anhydriden Abkömmlinge des 1,2,4-Triazins vorliegen, ihnen also die der Formel II. entsprechende Konstitution zukommt. Denn einerseits sind im Gegensatz zu dem oben erwähnten Diphenylderivat die Anhydride obiger SS. beständig gegen kalte Alkalien, andererseits geben sie leicht Wasserstoff ab und werden zu Disulfiden oxydiert, indem sie in der tautomeren Form III. als Mercaptane reagieren.

III. $R\cdot N—N{=}C\cdot SH$ / $CH_2\cdot CO\cdot N\cdot R$ IV. $C_6H_5\cdot N—N{=}C\cdot SH$ / $CH_2\cdot CO\cdot NH$ V. $C_6H_5\cdot N—N{=}C\cdot SH$ / $CH_2\cdot CO\cdot N\cdot C_2H_5$

Beim Kochen von salzsaurem Phenylhydrazinoessigester mit Rhodankalium in W. entsteht der *Phenylthiosemicarbazidessigester*, $C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$; Krystalle aus A. durch W.; F. 115—116°; ll. in A. und Bzl., l. in Ä. u. W. — Gibt man zu einer Lsg. des Esters in absol. A. alkoh. Kalilauge, so scheidet sich das *K-Salz des Phenylketotetrahydro-1,2,4-triazinthiols* ab. Das durch verd. H_2SO_4 aus dem K-Salz erhaltene *Thiol* (IV.) krystallisiert aus verd. A. in gelben Blättchen; F. 172—173°; ll. in A., Chlf., Eg., zll. in Ä., wl. in Bzl.; l. in sd. W.; wird beim Lösen in k. Alkalien nicht verändert, aber beim Kochen der Lsg. zers. — Der aus dem K-Salz und CH_3J in A. erhaltene *Methyläther*, $C_9H_8ON_3\cdot S\cdot CH_3$

krystallisiert aus A. in Nadeln, erweicht oberhalb 190° und schm. bei 196—197°; sll. in sd. Bzl.; wl. in Ä.; spaltet beim Kochen mit Ätzalkalien Mercaptan ab. — Durch Eintragen von J in die natronalkal. Lsg. des Mercaptotriazins oder zweckmäßig durch Hinzufügen einer Lsg. von $FeCl_3$ zu der alkoh. Lsg. des Triazins entsteht das *Disulfid*, $(C_9H_8ON_3S—)_2$; gelbe Nadeln aus Essigester; F. 159°; wl. in A., Bzl., Ä., etwas leichter in Aceton, Chlf., Eg. und Essigester. — Bei gelindem Erwärmen des Phenylthiosemicarbazidessigesters mit verd. NaOH entsteht die entsprechende *Säure*, $C_9H_{11}O_2N_3S$; kugelige Krystallaggregate aus w. W.; bräunt sich oberhalb 170°; schm. bei 186° unter Aufschäumen; kaum l. in Bzl., swl. in Ä., ll. in A. und w. W.

Beim Erwärmen des Phenylhydrazinoessigsäureäthylesters [aus dem Hydrochlorid + $(NH_4)_2CO_3$] mit Äthylsenföl wird der *1-Phenyl-4-äthylthiosemicarbazid-1-essigester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot CH \cdot C_2H_5$, erhalten; monokline Prismen aus Ä.-Gasolin, F. 84°; ll. in Ä. und Bzl., zll. in A. und Lg. — Das durch Lösen des Esters in k. alkoh. Kalilauge erhaltene Reaktionsprod. geht beim Behandeln mit $NaHCO_3$-Lsg. teilweise in Lsg. Der ungelöste Anteil, das *1-Phenyl-4-äthyl-5-ketotetrahydro-1,2,4-triazinthiol* (V.), krystallisiert aus Bzl.-Gasolin in Nadelbüscheln; schm. bei 145°; zers. sich oberhalb 190°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; besitzt schwach sauren Charakter; wird beim Erwärmen mit Natronlauge zers. — In alkoh. Lsg. wird das Mercaptotriazin durch $FeCl_3$ zum *Disulfid*, $(C_{11}H_{12}ON_3S—)_2$, oxydiert; orangerote Nadeln aus A., Säulen aus Chlf., F. 123°; zwl. in A. — Die in der $NaHCO_3$-Lsg. gelöste *Phenyläthylthiosemicarbazidessigsäure*, $C_{11}H_{15}O_2N_3S$, die ausschließlich beim Verseifen des Esters mit w. Natronlauge entsteht, scheidet sich aus w. W. krystallinisch ab, schm. bei 155°, zers. sich bei 180°; ll. in A., zll. in Ä., wl. in Bzl., kaum l. in Gasolin. — Das oben erwähnte Diphenylketotetrahydrotriazinthiol (II.) liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ ein *Disulfid*, das aus A. in gelben, bei 190° schm. Nadeln anschießt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1021—26. 23/3. [4/3.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Goldschmidt, *Studien über die Aminolyse.* (Nach Versuchen von **A. Bakscht.**) (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. **29**. 89; C. **99**. II. 5.) Um den Einfluß der Temperatur auf die *aminolytischen Konstanten* festzustellen, wurden diese, nachdem früher bei 45° gearbeitet worden war, nun bei 25° bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die *Umlagerung des Diazoaminobenzols in Anilin bei 25°* ergaben sich für folgende Säuren zu:

$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{10}$-n. HBr	$^1/_{10}$-n. HCl	$^1/_{10}$-n. o-Nitrobenzoesäure
0,009 24	0,0113	0,006	0,000 795

$^2/_{10}$-n. o-Nitrobenzoesäure	$^1/_{10}$-n. Dichloressigsäure	$^2/_{10}$-n. Trichloressigsäure
0,001 86	0,002 05	0,008 27

Nach Zusatz verschiedener tertiärer Basen zu der Lsg. von Diazoaminobenzol und Anilinsalz in Anilin bei 25° wurden die aminolytischen Konstanten $\varkappa_{25}$ bestimmt und mit den Werten für $\varkappa_{45}$ zusammengestellt:

	$\varkappa_{45}$	$\varkappa_{25}$	$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_{45}}$	K	$\frac{\varkappa_{25}}{K} \cdot 10^{-8}$
Pyridin	2,31	3,41	1,50	$2,3 \cdot 10^{-9}$	15
Chinaldin . . .	5,32	6,62	1,25	$4 \cdot 10^{-9}$	16,5
α-Picolin . . .	10,7	12,4	1,16	$4,5 \cdot 10^{-8}$	2,7
s. Kollidin . . .	287	489	1,70	$2,4 \cdot 10^{-7}$	20

$\varkappa$ nimmt also mit der Temperatur ab, in Analogie mit der Hydrolyse der Salze.

Die Temperaturkoeffizienten sind für die einzelnen Basen verschieden, ohne daß eine einfache Beziehung zwischen diesen und den Stärken der Basen zu bestehen scheint. Auch darin besteht Analogie mit wss. Salzlsgg., daß die Neutralisationswärme tertiärer Basen in Anilin unabhängig von der anwesenden Säure ist. Die Reihenfolge der Affinitätsgrößen und der aminolytischen Konstanten ist die gleiche, der Quotient aus den Werten der einzelnen Basen differiert nicht sehr stark.

Die Aminolyse in p-Toluidin wird in derselben Weise wie beim Anilin gemessen, indem die an p-Toluidin gebundene Säuremenge durch die Umwandlungsgeschwindigkeit des *p-Diazoaminotoluols* bestimmt wird. Für die einzelnen Säuren wurden folgende Werte bei 45° erhalten:

in:	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{10}$-n. HBr	$^1/_{10}$-n. HCl	$^1/_{10}$-n. o-Nitrobenzoesäure	$^2/_{10}$-n. o-Nitrobenzoesäure
p-Toluidin	0,0119	0,0147	0,0095	0,00176	0,00375
Anilin . .	0,116	0,140	0,080	0,0088	—
$\frac{k_{\text{Anilin}}}{k_{\text{p-Toluidin}}}$	9,75	9,53	8,42	5,0	—

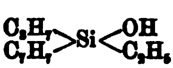
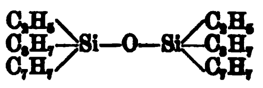
Für HNO_3 u. HBr ist der Quotient gleich groß, für HCl aber bereits kleiner, um schließlich für o-Nitrobenzoesäure auf 5 zu sinken; man muß also annehmen, daß die einwirkenden SS. in verschiedenen Zuständen vorhanden sind. Die Verss. über die Aminolyse ergaben folgende Zahlen:

	$\varkappa_T$	$\varkappa_A$	$\frac{\varkappa_A}{\varkappa_T}$
α-Picolin	2,11	10,7	5,1
s. Kollidin	30,5	287	9,4
Dimethylbenzylamin . . .	813	10500	12,9
Diäthylbenzylamin	1674	21700	13,0

Die Reihenfolge der Stärke der Basen ist also in beiden Fällen dieselbe; die in p-Toluidin gefundenen Werte sind aber wesentlich kleiner als die in Anilin, so daß sich also p-Toluidin als die stärkere Basis erweist. Dasselbe Verhältnis besteht bekanntlich auch in wss. Lsg. Auffallend ist, daß die Quotienten verschieden sind, nur bei den stark basischen Benzylaminen sind sie gleich groß. (Liebigs Ann. **351**. 108—33. 22/2. 1907. [21/5. 1906.] Christiania. [Aus d. Lieben-Festschrift].)

Franz.

Frederick Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Forts. von Proceedings Chem. Soc. **21**. 65; C. **1905**. I. 930. II. Teil. *Die Synthese des Benzyläthylpropylsiliciumalkohols, seine Sulfonierung und die Spaltung der dl-Sulfosäurederivate in die optisch-aktiven Komponenten.* Der *dl-Benzyläthylpropylsiliciumalkohol* (I.) konnte auf folgende Weise synthetisch erhalten werden. Siliciumtetrachlorid wurde durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Magnesiumäthyl-, -phenyl- u. -propylbromid und schließlich mit Magnesiumbenzylchlorid in *Äthylphenylpropylbenzylsilicium* (I.) übergeführt. Diese Verb. spaltete nun unvorhergesehenerweise bei der Behandlung mit H_2SO_4 Bzl. ab und lieferte den genannten Alkohol (II.) oder das entsprechende Oxyd (III.). Der Alkohol liefert weiter ein Gemisch von Sulfosäuren, von denen eine als Ammoniumsalz isoliert wurde. Diese S. ist wahrscheinlich ein Derivat des Oxyds.

I. II.  III. 

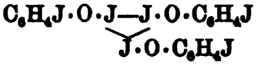
Ihr d-Methylhydrindaminsalz krystallisierte mit verd. Methylalkohol fraktioniert, indem sich das Salz der d-S. als schwerer l. erwies. Die l-S. konnte entsprechend

mit Hilfe von l-Methylhydrindamin erhalten werden. Die Säuren zeigen niedriges Drehungsvermögen. — *Äthylsiliciumtrichlorid*, $C_2H_5 \cdot SiCl_3$. 50 g $SiCl_4$ in der dreifachen Menge Ä. werden unter Kühlung mit einer äth. Lsg. von 1,2 Mol. Magnesiumäthylbromid versetzt. Nach 24 Stunden wird abdestilliert und fraktioniert. Kp. 97—103°. — *Phenyläthylsiliciumdichlorid*, $(C_2H_5)(C_6H_5)SiCl_2$. Die Fraktion vom angegebenen Kp. wurde analog mit 1,1 Mol. Magnesiumphenylbromid behandelt. Durch häufig unter verschiedenem Druck wiederholte Fraktionierung wurde ein annähernd reines Prod. vom Kp. 228—232° erhalten. Farblose Fl., die sich zuweilen violett färbt. Raucht stark an feuchter Luft. Kp_{760}. 229—230°, Kp_{100}. 155 bis 156°. Liefert bei der Zers. mit W. das entsprechende Siliciumketon: *Phenyläthylsilicon*, $(C_6H_5)(C_2H_5)Si{=}O$. Farbloses, schweres Öl, unl. in W. Behandelt man das vorerwähnte Dichlorid mit Magnesiumpropylbromid, so entsteht *Phenyläthylpropylsiliciumchlorid*, $(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)SiCl$. Kp_{100}. 178—182°. Farblose Fl. Raucht an der Luft u. gibt mit W. anscheinend ein Gemisch des entsprechenden Siliciumalkohols u. des Oxyds. — *Phenyläthylpropylsiliciumalkohol* (*Phenyläthylpropylsilicol*), $(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)SiOH$, wurde erhalten, als die äth. Lsg. des vorstehenden Chlorids mit überschüssigem p-Toluidin behandelt, vom ausgeschiedenen Chlorhydrat abfiltriert und mit verd. S. gewaschen wurde. Farblose Fl. unl. in W., Kp. 250°. Die vermutlich zunächst entstandene Verb. $R_1R_2R_3Si{-}NHR$ scheint also unbeständig gegen W. zu sein. Auch bei dem Vers., aus dem Chlorid mit camphersulfosaurem Silber den betreffenden Ester darzustellen, wurde nur das Silicol erhalten. — *Phenylmethyläthylpropylsilicium* (*Phenylmethyläthylpropylsilican*), $(CH_3)\cdot(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)Si$. Aus Phenyläthylpropylsiliciumchlorid in Ä. mit Methylmagnesiumjodid bei 170°. Farbloses Öl, Kp. 228—230°, leichter als W., unl. in W. — *Phenylbenzyläthylpropylsilicium* (*Phenylbenzyläthylpropylsilican*), $(C_6H_5)(C_7H_7)(C_2H_5)\cdot(C_3H_7)Si$. Aus dem Chlorid und Magnesiumbenzylchlorid bei 160°. Farblose Fl., Kp. 325°, Kp_{100}. 249—251°, leichter als W. Wird von W. oder HNO_3 zersetzt. Schüttelt man diese Verb. mit k., konz. H_2SO_4, so entsteht zunächst offenbar Bzl. und *Benzyläthylpropylsilicol* (II.), das aber durch Wasserabspaltung größtenteils in das *Benzyläthylpropylsilicyloxyd* (III.) übergeht. Erhitzt man dies Prod. mit H_2SO_4 auf 100°, so tritt Sulfurierung ein. Aus dem Prod. konnte isoliert werden das Ammoniumsalz der *Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure*, $O[Si(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3NH_4)]_2$. Mkr. schlecht ausgebildete farblose Platten aus Methylalkohol bei Zusatz von Essigester, sll. in W. und A., unl. in trockenem Aceton und Essigester. Die Lsg. liefert ein Bariumsalz, das in W. u. in A. unl., in einem Gemisch aber l. ist. — l-Menthylaminsalz, $(C_{10}H_{21}N)_2C_{24}H_{46}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Flache Platten oder Prismen aus verd. Methylalkohol oder feuchtem Essigester. F. bei schnellem Erhitzen unter 100°, bei langsamem Erhitzen 230° unter Zers., unl. in W., ll. in A. $[\alpha]_D = -15,5°$ [0,402 g (wasserfrei) in 25 ccm Methylalkohol]. Läßt sich nicht durch fraktionierte Krystallisation spalten. — d-Bornylaminsalz, $(C_{10}H_{19}N)_2C_{24}H_{38}O_7\cdot S_2Si_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle aus verd. Methylalkohol beim Verdunsten. F. 208—210° unter Zers., ll. in A., unl. in W. $[\alpha]_D = +9,6°$ (0,3992 g in 25 ccm Methylalkohol). Läßt sich nicht spalten. — Cinchonidinsalz. Krystalle aus Essigester + Aceton. F. 148—150°, ll. in Chlf. $[\alpha]_D = -73,2°$ (0,2852 g in 25 ccm Methylalkohol). — Saures Cinchonidinsalz. Aus dem normalen Salz in Methylalkohol mit Salzsäure. Körniges Pulver aus Methylalkohol + Aceton. Zers. sich bei ca. 220°. — Strychninsalz. Pulver aus Essigester + Aceton. F. 205—208° unter Zers., sll. in A. und Essigester, wl. in trockenem Aceton. Die Spaltung der dl-Säure gelang schließlich mit Hilfe von Methylhydrindamin. — d-Methylhydrindaminsalz der *d-Säure* (s. Einleitung). Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 205° $[\alpha]_D = +15,6°$ (0,4552 g in 25 ccm Methylalkohol). — d-Methylhydrindaminsalz der *l-Säure*. F. ca. 145°. l-Methylhydrindaminsalz der *d-Säure*. F. ca. 145°.

l-Methylhydrindaminsalz der *l-Säure.* F. 205°. dl-Methylhydrindaminsalz der *dl-Säure.* F. 160°. Die spez. Drehung der optisch-aktiven Säuren als Natriumsalz beträgt ca. $\pm 4{,}5°$. (Proceedings Chem. Soc. **23.** 9. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91.** 209—40. Februar. Nottingham. Univ.-Coll.) Posner.

E. Orlow, *Über das Jodieren von Phenolen in Boraxlösung und die Darstellung von Pseudojodosojodbenzol.* Der Vf. hat eine Anzahl von Phenolen nach seiner bereits früher am Alizarin erprobten Methode jodiert und gefunden, daß 1 Grammmolekül Phenol 3 Atome J verbraucht, β-Naphthol —3 Atome J, α-Naphthol —4,19 Atome J, Resorcin —3,135 Atome J, Pyrogallol etwa 5 Atome J, Hydrochinon 1,996 Atome J, Natriumsalicylat etwa 5 Atome J, Thymol etwa 4 Atome J. Es resultieren beim Jodieren des Phenols, α- u. β-Naphthols, des Thymols, Pyrogallols und Natriumsalicylats in Boraxlsg. unl. Ndd.; die übrigen Verbb. geben l. Jodierungsprodd. Die Reaktionsdauer beträgt 24—48 Stunden.

Näher wurde das Jodierungsprod. des Phenols untersucht. Vf. stellte es nach folgender Vorschrift dar: 5 g C_6H_5OH werden in 200 ccm W., enthaltend 20 g Borax, gel.; zur klaren Fl. gießt man eine Lsg. von 30 g J u. 45 g KJ in 150 ccm W. Im Verlaufe von 24 Stunden scheidet sich das Reaktionsprod. in Form von gelblichen Schüppchen aus. Das überschüssige Jod wird durch $Na_2S_2O_3$ entfernt, und den Nd. wäscht man sorgfältig aus. Das *Pseudojodosojodbenzol,* $(C_6H_4JOJ)_3$, hat den F. 144—145° und ist in Chlf., Ä., CCl_4 und Nitrobenzol ll., ebenso in wss. Alkali; diese letztere Lsg. gibt nach dem Ansäuern das ursprüngliche Prod. unverändert zurück. Die Verb. ist weder mit dem Dijodbenzol, noch mit dem Jodosojodbenzol identisch. Kochen mit Natriumhydrat spaltet aus ihr kein Jod ab, wohl aber Erhitzen mit konz. HCl und KJ. Die Best. des Molekulargewichtes (in Nitrobenzol) weist auf das verdreifachte Molekül. Als Strukturformel ist die nebenstehende anzunehmen. Eine Verb. von der einfachen Formel (?) entsteht, wenn man das krystallinische Produkt in starker Natronlauge (1 : 2) löst; gelbliches Öl. — Das Pseudojodosojodbenzol läßt sich in alkalischer Lsg. mit Diazonitrobenzolchlorid zu einem gelben Farbstoff kuppeln:



$$C_6H_4(NO_2)N:NCl + C_6H_4J(OJ) + 3\,NaOH =$$
$$C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_3J(ONa) + NaOJ + NaCl + 2\,H_2O.$$

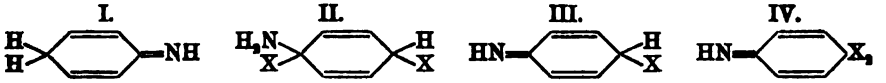
Zum Schluß wird eine Erklärung der Bildungsweise des Pseudojodosojodbenzols gegeben, welche sich im Referat jedoch nicht wiederholen läßt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38.** 1204—10. 23/3. [20/8.] 1906. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) Lutz.

A. Ostrogovich und **T. Silbermann,** *Eine Erklärung der Chinonimidfarbstoffbildung aus Aminen durch oxydative und Halogenschmelzen.* Die verschiedensten Oxydationen des Anilins führen zu *Indulinen;* bei denselben Rkk. entstehen aber *Fuchsine,* sobald p-methylierte Aniline anwesend sind. Nachdem nun die Vff. zeigen konnten, daß Induline beim Erhitzen von Anilinen mit *Halogenen* dargestellt werden können, sollte versucht werden, diese Rk. so umzugestalten, daß man zu *Fuchsinen* und *Chrysanilinen* gelangt. Nun verhalten sich die drei Halogene bei der Indulinschmelze, abgesehen von kleinen Differenzen in quantitativer Hinsicht, gleichwertig. Daher mußte es auffallen, daß weder Cl, noch Br das molekulare Gemisch von Anilin, o- u. p-Toluidin in Fuchsin verwandeln können, was dagegen mit J leicht und mit guten Ausbeuten möglich ist. Umgekehrt verhalten sich die Halogene bei der B. von Chrysanilin: J erzeugt nur bei großem Überschuß von p-Toluidin und längerem Erhitzen nachweisbare Mengen, bei Br kann man durch geeignete Vorkehrungen diese Rk. gerade noch verhindern, während Cl Anilin in

Indulin und p-Toluidin in Chrysanilin überführt, so daß es nie zur B. von Fuchsin kommen kann.

Die Erklärung der B. von Indulin, gleichgültig ob dieses durch Oxydation oder Einw. von Halogen dargestellt wird, muß auf intermediäre Chinonimidbildung gestützt werden, denn in jedem Falle lassen sich *Chinonimide* (Azophenin) als Zwischenprodd. isolieren. Wie man nun das Chinon selbst als Diketodihydrobenzol auffassen kann, so kann man als Muttersubstanz dieser sauerstofffreien Farbstoffe die tautomere Form des Anilins (I.) (Imid des hypothetischen Monoketons) annehmen, womit es erklärlich würde, daß Chinonimide auch ohne eigentliche Oxydation entstehen können; denn einmal sind die Halogene im allgemeinen nur in Ggw. von W. oder Laugen Oxydationsmittel, und andererseits genügt ca. der vierte Teil derjenigen Menge Halogen, welche bei der B. von Indulin zur Abspaltung des H theoretisch erforderlich wäre, bereits zur Durchführung der Rk. Jod und Anilin geben nun schon in der Kälte p-Jodanilin, u. da dieses beim Erhitzen mit Chlorhydraten von Anilinen Indulin liefert, so könnte man diesen Verlauf der Rk. annehmen, wenn nicht Chloranilin sich völlig abweichend verhielte, während Cl im besonderen Maße zur Indulinbildung aus Anilin befähigt ist. Die nähere Unters. ergibt, daß die Halogenarylamine zu den halogenabspaltenden, indulinbildenden Körpern, wie das Jodäthylen gehören. Beim *Jodanilin* ist das schon bei seinem niedrigen Zers.-Punkt 80° (unrein 50°) zu erwarten; *Bromanilin* ist zwar unzers. flüchtig, wird aber als Salz unter 180° zers., so daß es sehr wohl Indulin geben kann; *Chloranilin* ist nur unter Druck zu zersetzen, unter diesen Umständen erfolgt dann auch in Ggw. von Anilinchlorhydrat Indulinbildung.

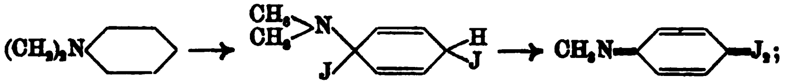
Wenn nun bei allen oxydativen Veränderungen des Anilins Chinonimid als erstes Zwischenprod. angenommen wird, so entsteht Phenylchinondiimid unter Abspaltung von H_2O, und aus diesem Chinondianil durch Ersetzung von : NH durch : NC_6H_5 (tatsächlich entsteht NH_3 bei allen Indulinsynthesen) (vergl. Börnstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1268; C. **1901**. I. 1292). Es wird also die Carbonylgruppe beim Erhitzen mit Anilin u. dessen Chlorhydrat aniliert u. die NH-Gruppe phenyliert; außerdem werden gewisse freie H des Chinonkörpers durch HNC_6H_5 ersetzt (anilidiert). Die Reihenfolge dieser Prozesse wurde bisher so angenommen, daß zuerst anilidiert u. dann phenyliert wird; dann könnte man aber das Phenylchinondiimid nicht als Brücke zwischen den drei Wegen, welche zum Indulin führen, betrachten. Bei der Einw. der Halogene kommt man dann in folgenden Stufen zum Phenylchinonimid: Wenn Halogene nicht oxydierend wirken, hydrieren sie; ausgehend von Anilin könnte ein p-Dihalogendihydroanilin (II.) entstehen, welches unter Austritt von HCl (III.) bildet, das nun zu (IV.) weiter substituiert wird.



Nach (V.) entsteht dann Phenylchinonimid. Das Auftreten von H in der Rk. läßt es auch als möglich erscheinen, daß (VI.) eintritt, so daß die Substitution nicht unbedingt erforderlich ist, womit auch der geringere Verbrauch an Halogen in der Rk. verständlich wird.

Nach den bei der Indulinbildung gewonnenen Erfahrungen kann die bisherige Ansicht über die Fuchsinbildung nicht aufrecht erhalten werden, nach welcher CH_3· des p-Toluidins zu CHO· oxydiert werden soll, welche dann kondensiert wird; denn es wäre unverständlich, daß Anilin intakt bliebe, wenn p-Toluidin oxydiert wird, wo dieselben Reagenzien Anilin allein zu Chinonimidderivaten umwandeln. Sondern es entstehen in erster Linie aus Anilin Chinonimid und aus p-Toluidin p-Aminobenzylalkohol, die sich mit unverändertem Anilin zu Parafuchsin

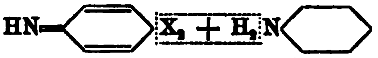
kondensieren. Dieses Chinonimid kann weder phenyliert, noch anilidiert sein, wie denn auch Fuchsin nie dann nachgewiesen werden kann, wenn in Ggw. von p-Toluidin Induline dargestellt werden. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Einw. von Jod: unter Austritt von HJ kondensieren sich die primär gebildeten Derivate des Anilins und p-Toluidins, nämlich Dijodchinonimid u. p-Aminobenzyljodid, mit überschüssigem Anilin. Hier kann auf die von BRUNNER u. BRANDENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1845; 11. 697; C. 78. 20. 422) ausgeführte Umwandlung des p-Bromdimethylanilins in Methylviolett hingewiesen werden, bei welcher nicht, wie geschehen, eine Umlagerung des Dimethylanilins in p-Methyltoluidin vorausgesetzt werden darf; sondern auch hier wird durch Anlagerung von Jod eine hypothetische p-Dihydroverb. gebildet, welche durch Abspaltung von CH_3J ein Methylchinonimidderivat liefert:



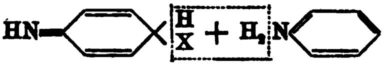
das CH_3J gibt den Methankohlenstoff. Daß bei der Oxydation des Dimethylanilins zu Methylviolett Methylalkohol, bezw. Formaldehyd entstehen, haben E. und O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2099; C. 79. 101) bewiesen.

Die B. des Chrysanilins wäre dann so zu erklären, daß das p-Toluidin, welches im Überschuß vorliegt, nicht nur im CH_3, sondern auch in der NH_2-Gruppe durch Anlagerung von 2 Halogenatomen angegriffen wird, was nun, da die p-Stellung besetzt ist, zu einem o-Chinonimidkörper (VII.) führen muß. Die Kondensation erfolgt dann nach Schema VIII. Bei einer Oxydationsreaktion wäre X = OH, X_2 = O zu setzen.

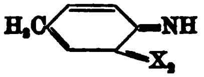
V.



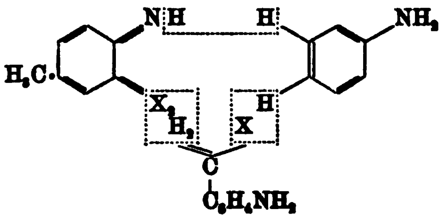
VI.



VII.



VIII.



Es kann demnach die Regel aufgestellt werden, daß bei der Einw. von Oxydationsmitteln oder freien Halogenen auf Amine *Chinonimide* entstehen — u. zwar gewöhnlich p-Chinone u. nur bei besetzter p-Stellung o-Chinone —, welche weder phenyliert, noch anilidiert sind, und welche sich immer zwei an einem C stehende H aufsuchen, um sich zu kondensieren; in erster Linie kommt direkt an C gebundener H in Frage und erst, wenn solcher nicht vorhanden ist, mit N verknüpfter. Durch Kondensation des p-Chinonimids mit dem CH_3- der p-Toluidine werden also Fuchsine entstehen, während o-Chinonimid zu Chrysanilinen führt; sind keine CH_3-Gruppen vorhanden, dann werden Induline erzeugt.

Verfahren zur Herstellung indulinartiger Farbstoffe. Gleiche Gewichtsteile *Anilin* und *Jod* werden bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht; die M. erhitzt sich auf ca. 70°, und die zunächst braune Farbe verwandelt sich in Rubinrot. Man muß sofort weiter erhitzen, wobei die M. bei 100° dicker wird und bei 140° anfängt, zu krystallisieren. Bei 180° ist die Rk. beendet. Man erhält die M. kurze Zeit bei dieser Temperatur u. reinigt sie nach dem Abkühlen

durch Waschen mit verd. HCl oder durch Abtreiben mit Dampf nach Zusatz der ber. Menge Na_2CO_3. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das angewendete Jod kann aus den Mutterlaugen leicht zurückgewonnen werden. Bei Anwendung von Chlor erhitzt man Anilin mit $^1/_4$ seines Gewichtes Chlor unter Druck auf 160°, oder man leitet in h. Anilin Chlor ein und erhält die Rk. durch gelindes Erwärmen auf 180°. — Man kann auch ein auf 180° erhitztes Gemisch aus gleichen Teilen *Anilin* und *Anilinchlorhydrat* mit Luft, Bleisuperoxyd, Persulfat etc. behandeln. Pulvert man gleiche Mengen Anilinchlorhydrat und Bleisuperoxyd und bespritzt das Gemenge mit W. oder Salzsäure, so erhitzt es sich auf 100°; man zieht dann mit h. W. aus und erhitzt den Rückstand zur Umwandlung in Indulin mit Anilinchlorhydrat auf 180°. An Stelle der Halogene können halogenabgebende Substanzen wie *Äthylenjodid* verwendet werden. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci 15. 281—302. Sept.-Dez. 1906. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) Franz.

T. Silbermann u. A. Ostrogovich, *Fuchsine, o- und m-Halogenfuchsine durch Jodschmelze.* (Vgl. vorst. Ref.) 22 g *p-Toluidin* werden in 38 g *Anilin* gelöst; das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 60 g Jod versetzt, das durch Schütteln in Lsg. gebracht wird, wobei Erwärmung auf ca. 60° eintritt. Durch allmähliches Erhitzen wird die Rk. eingeleitet: bei 120° wird das Gemisch dickflüssiger, bei 140° zähe, undurchsichtig und dunkler, bei 170° tritt Beginn einer Krystallisation ein, bis bei 180° die ganze M. erstarrt. Das Rk.-Prod. wird nach dem Zerkleinern mit k. W. gewaschen; der Rückstand enthält mehr als 80% der Theorie an reinem *Parafuchsin*. Das Jodhydrat kann aus h. W. umkrystallisiert werden; der daraus gewonnene Farbstoff hat die bekannten Eigenschaften. Die Darst. des *Fuchsins* erfolgt in gleicher Weise unter Verarbeitung von 19 g Anilin, 22 g o- und 22 g p-Toluidin und 60 g Jod. Wird *p-Bromanilin* mit *p-Toluidin* erhitzt, so entstehen Indulin, Chrysanilin, bezw. Chrysotoluidin; gibt man dagegen Spuren von Jod zu, so entsteht fast nur Fuchsin; so erhält man beim Erhitzen von 68 g p-Bromanilin und 22 g p-Toluidin bei Ggw. von 1 g Jod statt der blauen Indulin- die rote Parafuchsinschmelze. — Nitrierte Aniline geben unter diesen Bedingungen nur Chrysanilin, so daß sie also wie andere Nitrokörper als Oxydationsmittel wirken.

Dagegen konnten aus den substituierten Anilinen o-, und die bisher unbekannten m-Halogenderivate des Fuchsins durch entsprechende Rkk. dargestellt werden. *Di-o-chlorparafuchsin* krystallisiert nicht, besitzt aber alle Eigenschaften eines Fuchsinderivates. Wie die übrigen Halogenderivate ist er swl. in W. und haftet stärker an der Faser als die Stammverb.; das *o-Dibromparafuchsin* ist diesem sehr ähnlich. Bei der Darst. von *m-Dichlor-* und *m-Dibromparafuchsin* entstehen ziemlich große Mengen Chrysanilin als Nebenprod., welche nach Abscheidung der Farbbasen aus den in A. gelösten Salzen mittels NH_3 mit Ä. extrahiert werden können. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci 15. 303—7. Sept.-Dez. 1906. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) Franz.

B. Menschutkin, *Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 26—33. 12/3. — C. 1906. II. 1838.) v. Zawidzki.

William Caldwell und Emil Alphonse Werner, *Derivate des mehrwertigen Jods.* II. Teil. *Einwirkung von Hitze auf p-Jodacetophenondichlorid, p-Jodacetaniliddichlorid und die Dichloride des o-, m- und p-Jodtoluols.* Werner (S. 244) hat gezeigt, daß *p-Jodacetophenondichlorid* u. *p-Jodacetaniliddichlorid* sich beim Erhitzen anscheinend unter B. von Substitutionsderivaten zers. und sich hierdurch

von den bisher bekannten Chloriden des dreiwertigen Jods unterscheiden, die unter Abspaltung des gesamten Chlors in freiem Zustande zerfallen. Es zeigt sich nun, daß beim Erhitzen des p-Jodacetophenondichlorids, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$, *ω-Chlor-p-jodacetophenon*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J$, entsteht. Das aus diesem entstehende Jodidchlorid liefert dann analog *ω-Dichlor-p-jodacetophenon*, dessen Jodidchlorid beim Erhitzen das meiste Chlor in freiem Zustande abspaltet. p-Jodacetaniliddichlorid liefert ein im Kern substituiertes *Chlorjodacetanilid*. o-Tolyljoddichlorid liefert *o-Jodbenzylchlorid*, m-Tolyljodidchlorid liefert dagegen ein im Kern substituiertes Prod., und p-Tolyljodidchlorid wiederum *p-Jodbenzylchlorid*.

Experimenteller Teil. *ω-Chlor-p-jodacetophenon*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4J$. Aus p-Jodacetophenondichlorid beim Erhitzen auf ca. 130°. Farblose Prismen aus A., F. 126—127°, l. in Chlf., Bzl. und Eg., swl. in W. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. p-Jodbenzoesäure (F. 266°). Beim Einleiten von Chlor in eine Chlf.-Lsg. liefert die neue Verb. *ω-Chlor-p-jodacetophenondichlorid*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. Hellgelbe, kleine Oktaeder. Erhitzt man dies, so wird bei 73° etwas Chlor in Freiheit gesetzt, und bei 128—130° tritt plötzliche Zers. unter B. von Cl u. HCl auf. Hierbei entsteht neben ω-Chlor-p-jodacetophenon (swl. in Chlf.) *ω-Dichlor-p-jodacetophenon*, $Cl_2CH \cdot CO \cdot C_6H_4J$ (sll. in Chlf.). Platten aus A., F. 62—63°, ll. in Bzl. Liefert bei der Oxydation p-Jodbenzoesäure. Verbindet sich in Chlf. wiederum mit Chlor zu *ω-Dichlor-p-jodacetophenondichlorid*, $Cl_2CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. Hellgelbe Krystalle, die beim Erhitzen etwa die theoretische Menge freies Chlor liefern.

Erhitzt man p-Jodacetaniliddichlorid auf ca. 105°, so erhält man *Chlor-p-jodacetanilid*, C_8H_7ONClJ. Nadeln oder vierseitige Prismen aus A., F. 144°. Diese Verb. enthält das Chlor im Benzolkern, denn sie liefert bei der Verseifung (KOH und wenig W. bei 130°) *Chlor-p-jodanilin*, C_6H_5NClJ. Prismen aus A., F. 73°. — Pikrat, $C_6H_3ClJNH_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln aus W., F. 132°. — Chlorhydrat, $C_6H_3JClNH_2, HCl$. Wird in alkoh. Lösung durch HCl gefällt. — *Thiocarbamid*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_3ClJ$, entsteht beim Erwärmen des Chlorjodanilins mit Phenylthiocarbimid in A. Nadeln, F. 159°. Wird durch alkal. Bleilsg. nur langsam entschwefelt. Beim Einleiten von Chlor in eine k. gesättigte Chlf.-Lsg. von Chlor-p-jodacetanilid entsteht *Chlor-p-jodacetaniliddichlorid*, $C_8H_7ONCl_3J$. Gelbe Nadeln. Zers. sich bei 131° unter Entw. von Cl und HCl. Das entstehende Substitutionsprod. konnte nicht rein erhalten werden.

p-Jodtoluoldichlorid beginnt bei 92° Cl zu entwickeln. Bei 110° tritt plötzliche Zers. ein. Es entsteht *p-Jodbenzylchlorid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$. Gelbe, schwere Fl. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. p-Jodbenzoesäure (F. 264—265°). Gibt in Chlf.-Lsg. mit Cl *p-Jodbenzylchloriddichlorid*, $C_7H_6Cl_3J$. Hellgelbe Nadeln, die sich bei 94—95° unter B. von Cl, HCl und einem Substitutionsprod. zers. *o-Jodtoluoldichlorid* zers. sich bei 85—86° plötzlich und liefert Cl, HCl und *o-Jodbenzylchlorid*. Schweres Öl, das bei der Oxydation mit HNO_3 o-Jodbenzoesäure (F. 156°) liefert. *m-Jodtoluoldichlorid* zers. sich bei 88° lebhaft u. liefert ein *Chlorjodtoluol*, C_7H_6ClJ, eine schwere, gelbe Fl., die bei der Oxydation anscheinend *2-Chlor-3-jodbenzoesäure* (F. 210°) ergibt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 17. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 240—49. Febr. Dublin. Trinity Coll. Univ. Chem. Lab.) Posner.

Anton Kailan, *Die Veresterung der o-, m- und p-Nitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.* (Vergl. S. 409.) Wie bei der Benzoesäure ist bei der *m-* und *p-Nitrobenzoesäure* in sehr wasserarmem A. die Reaktionsgeschwindigkeit der HCl-Konzentration proportional und wächst in wasserreichem A. schneller als letztere. Die Versuchsanordnung war die früher benutzte. Die *o-Nitrobenzoesäure* besitzt eine so geringe Veresterungsgeschwindigkeit, daß die B. von C_2H_5Cl nicht vernachlässigt werden kann, deren Geschwindigkeitskonstante bei 25° zu rund $6 \cdot 10^{-6}$

bestimmt wurde. Da die Veresterungsgeschwindigkeit in absol. A. der HCl-Konzentration proportional ist, so ist die Korrektur für gleichen Umsatz immer dieselbe ($C \cdot t$ ist konstant). Die Verss. ergeben Proportionalität zwischen HCl-Konzentration und Esterbildung der o-Nitrobenzoesäure in absol. A. — Für die m- und p-Verb. kommt die Verseifung erst bei sehr weit fortgeschrittenem Umsatz in Betracht; C_2H_5Cl wird nicht aus den Estern gebildet. Die funktionelle Abhängigkeit der Konstanten von HCl- und H_2O-Konzentration (c und w) wird wie bei der Benzoesäure durch Formeln zum Ausdruck gebracht (25°):

$$\text{m-Nitrobenzoesäure } \frac{1}{k} = 18{,}46 + \frac{21{,}20}{c} + \left(-35{,}25 + \frac{9{,}874}{c} + \frac{26{,}89}{c^2}\right) w + \left(-136{,}2 + \frac{161{,}5}{c} - \frac{6{,}452}{c^2}\right) w^2;$$

$$\text{p-Nitrobenzoesäure: } \frac{1}{k} = \frac{24{,}27}{c} + \left(6{,}57 + \frac{14{,}87}{c} + \frac{5{,}153}{c^2}\right) w + \left(-145{,}2 + \frac{140{,}2}{c} + \frac{11{,}112}{c^2}\right) w^2,$$

deren Richtigkeit wie bei der Benzoesäure geprüft wurde. Ebenso läßt sich der verzögernde Einfluß des entstehenden W. formulieren. Eine Zusammenstellung der Konstanten der Benzoesäure und der drei Nitroderivate läßt eine bemerkenswerte Analogie zwischen der Benzoesäure und der m- und p-Verb. erkennen. (LIEBIGs Ann. **351**. 186—217. 22/2. 1907. [25/5. 1906.] [Aus d. LIEBEN-Festschrift].) FRANZ.

James Mc Connan u. **Morris Edgar Marples**, *Benzoylderivate des N-Methylsalicylamids. N,N-Dimethylsalicylamid* ist eine beständige Substanz, *N-Methyl-N-benzoylsalicylamid* dagegen unbeständig. Unter den Bedingungen ihrer B. wird letztere Verb. entweder sofort wieder hydrolysiert, oder sie lagert sich in *N-Methyl-O-benzoylsalicylamid* um. Dies Resultat ist insofern von Interesse, als MC CONNAN und TITHERLEY kürzlich (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1327; C. **1906**. II. 1415) gezeigt haben, daß N,N-Diacylsalicylamide nicht existenzfähig sind.

N-Methylsalicylamid, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHCH_3$. 214 g Salol und 200 g 33%iger Methylaminlsg. werden geschüttelt und 12 Stdn. stehen gelassen. Farblose Platten aus verd. A., F. 89°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf. — *O-Benzoyl-N-methylsalicylamid*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHCH_3$. Aus 15 g N-Methylsalicylamid in 45 g Pyridin mit 14 g Benzoylchlorid bei —15°. Prismatische Nadeln aus Bzl., F. 122°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Ä., l. in Alkali unter Spaltung in Benzoesäure u. Methylsalicylamid. — *O,N-Dibenzoyl-N-methylsalicylamid*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)CO \cdot C_6H_5$. Aus 5 g O-Benzoyl-N-methylsalicylamid in 15 g Pyridin mit 2,8 g Benzoylchlorid bei 12-stündigem Stehen. Hexagonale Prismen aus Ä. + PAe., F. 85°, ll. in A., Ä., Chlf., zwl. in Bzl., unl. in k. Alkali. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 18. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 193—96. Febr. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) POSNER.

James Mc Connan, *Disalicylamid.* Vf. findet, daß das von COHN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **61**. 552; C. **1900**. II. 613; DRP. 111656) angegebene *O-Salicylsalicylamid* nicht die angegebene Struktur besitzt, sondern anscheinend mit *Disalicylamid* identisch ist. Bei der Rk. zwischen Salol und Salicylamid wurde nur Disalicylamid und das Polysalicylnitril von LIMPRICHT (LIEBIGs Ann. **98**. 261) erhalten. Dagegen entsteht O-Salicylamid durch Umlagerung aus Disalicylamid beim Kochen mit Eg. Hier

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4OH \\ OH \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} CO \cdot NH \\ C_6H_4 \cdot O \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4OH \\ OH \end{matrix} \longleftrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ OCO \cdot C_6H_4OH \end{matrix}$$

liegt ein Fall von *Metoxazontautomerie* vor, wie er von Mc Connan u. Titherley (Journ. Chem. Soc. London 89. 1321; C. 1906. II. 1415) beim Benzoylsalicylamid beobachtet worden ist. Umgekehrt lagert sich O-Salicylamid beim Schmelzen etc. wieder in Disalicylamid um. In der angeführten Arbeit von Mc Connan und Titherley (l. c.) hat sich übrigens ein Irrtum herausgestellt. Das aus Benzoylchlorid und Benzoylsalicylamid angeblich entstehende *2,2-Phenyl-O-benzoylhydroxybenzometoxazon* vom F. 160° existiert nicht, sondern ist *Dibenzoyldisalicylamid*.

Experimenteller Teil. *O-Salicylsalicylamid*, $C_{14}H_{11}O_4N$ = $OHC_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$. 42,8 g Salol u. 41,1 g Salicylamid werden 2 Stdn. auf 220° erhitzt, in A. (100 ccm) gegossen u. der entstehende Nd. 3 Stdn. mit 300 ccm Eg. gekocht. Die filtrierte Lsg. wird verd., und der Nd. mit Bzl. extrahiert. Farblose Platten aus Bzl., F. 157° unter Umlagerung in Disalicylamid; ll. in A. und h. Bzl., zwl. in Ä. Wird durch Kochen mit W., Stehen in Pyridinlsg. oder Lösen in Alkali ebenfalls in Disalicylamid umgelagert. K. konz. H_2SO_4 zers. in Salicylamid und Salicylsäure. — *Disalicylamid*, $OHC_6H_4 \cdot CONHCO \cdot C_6H_4OH$. Gelbe Nadeln aus A., F. 203°. Wird beim Kochen mit Eg. in O-Salicylsalicylamid umgelagert. Ist in k. konz. H_2SO_4 ohne Zers. l. Liefert mit starkem Ammoniak bei 115° Salicylamid und Salicylsäure. — *Dibenzoyldisalicylamid*, $C_{28}H_{19}O_6N$ = $C_6H_5 \cdot COOC_6H_4 \cdot CONH \cdot CO \cdot C_6H_4OOC \cdot C_6H_5$. Aus Disalicylamid durch Benzoylierung in Pyridin bei —15°. Liefert bei der Zers. mit H_2SO_4 oder NaOH Disalicylamid. (Proceedings Chem. Soc. 23. 18. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London 91. 196—99. Febr. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) Posner.

B. Karandejew, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften der Hippursäure.* Rhombisch-hemiedrisch (nicht bipyramidal), 0,8401 : 1 : 0,8619. Optisch positiv. (Bull. Soc. Natur. Moscou 1904. 448—60; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 76—77. 15/3. Ref. Worobjew.) Etzold.

Tiffeneau, *Benzolkohlenwasserstoffe mit Pseudoallylseitenkette: Methovinylbenzol und seine Homologen, Untersuchung einiger molekularer Wanderungen.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris, s. C. 1902. I. 1093. 1161; II. 1505; 1903. I. 328; 1904. I. 274. 1439; II. 593; 1905. II. 235.) Nachzutragen ist folgendes. A. Benzol-KW-stoffe mit Pseudoallylseitenkette: I. Methovinylbenzol: Die Darst. des *Methovinylbenzols*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$, erfolgt am einfachsten durch Abspaltung von W. aus Dimethylphenylcarbinol. Diese Wasserabspaltung läßt sich auch durch Überleiten des Carbinols über fein verteiltes Cu bei 250°, sowie durch Dest. größerer Mengen von Carbinol unter n. Druck mit mehr oder weniger gutem Erfolg erzielen. Wird bei der Darst. des Carbinols ein Überschuß der betreffenden Organomagnesiumverb., z. B. 2 Mol. C_6H_5MgBr auf 1 Mol. Aceton, angewendet, so entsteht an Stelle des Carbinols sogleich der KW-stoff. Ein weiterer Weg zur Darst. des KW-stoffes besteht in dem langsamen Eintragen des Chlorids $C_6H_5 \cdot CCl(CH_3)_2$ in sd. alkoh. Kalilauge oder in dem Erhitzen des Chlorids mit Pyridin mit oder ohne Druck. Das Methovinylbenzol ist eine farblose, bewegliche Fl. von kräftigem, etwas stechendem (Formaldehydabspaltung!) Geruch, Kp. 161—162°, Kp_{17}. 60—61°, Kp_{37}. 68—69°, D^{21}. 0,9085, D^0. 0,9278, n_D^{21} = 1,533. — Die Darst. des *Dimeren des Methovinylbenzols*, $C_{18}H_{20}$, F. 52°, Kp_{14-15}. 163—164°, Kp. 299—300° ohne wesentliche Regenerierung des monomeren KW-stoffes, die erst oberhalb 300° u. auch dann nur in geringem Umfange vor sich geht, kann durch Eintropfen von Methylvinylbenzol in k. konz. H_2SO_4 oder durch Anwendung von nur $^1/_2$ Mol. Überschuß an CH_3MgJ bei der Darst. des monomeren KW-stoffes aus $C_6H_5 \cdot COOCH_3$ und CH_3MgJ nach Klages erhalten werden. Im letzteren Falle entsteht als Nebenprod. ein fl. *KW-stoff*, $C_{18}H_{20}$, Kp_{16}. 175°, D°.

1,012, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, fixiert mühsam 1 Mol. Br, scheint mit dem von KLAGES beim Erhitzen von Dimethylphenylcarbinol mit sirupöser Phosphorsäure erhaltenen dimolekularen Methovinylbenzol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$, identisch zu sein.

In Ggw. von fein verteiltem Ni geht, wenn das Metall nicht ganz besonders aktiv ist, die Reduktion des Methovinylbenzols nur bis zum Cumol, andernfalls, vor allem wenn das Überleiten mehrmals wiederholt wird, zum Hexahydrocumol. — *α-Methyldichlorstyrol*, $C_9H_{10}Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2Cl$, durch Einw. von Chlor auf Methovinylbenzol in CCl_4-Lsg. oder durch Schütteln des KW-stoffes mit Chlorwasser, Kp_{15}. 119—121° unter geringer Zers., D^0. 1,2172, geht durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in *β-Chlor-α-methylstyrol*, $C_9H_9Cl = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CHCl$, über; Kp_{14}. 102—106°, Kp. 210—215° ohne Zers., wahrscheinlich identisch mit dem Dehydratationsprod. des Methovinylbenzolchlorhydrins u. dem Einwirkungsprod. von HOCl auf β-Methylzimtsäure. — Das aus Methovinylbenzol u. Brom in Ggw. von PAe. oder CS_2 entstehende *α-Methyldibromstyrol*, $C_6H_5CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$, gelbe Fl., Kp_8. 115—125° nicht ohne Zers., D^0. 1,685, besitzt einen scharfen, unangenehm ätzenden Geschmack u. einen außerordentlich stark stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, regeneriert bei der Einw. von Na oder Mg in Ggw. von Ä. das Methovinylbenzol. — *ω-Brommethylstyrol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CHBr$, entsteht ebenfalls durch Kochen von Dibrommethylzimtsäure mit 10%ig. Sodalsg.; Kp_9. 105—106°, Kp. 225—228° ohne Zers., D^0. 1,366, liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Acetophenon. Die B. von Phenylallylen aus ω-Brommethylstyrol unter dem Einfluß von KOH ist auf eine molekulare Wanderung:

$$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CHBr \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(CH_3):C\!= \longrightarrow C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_3$$

zurückzuführen u. nicht, wie Vf. anfangs annahm, auf eine intermediäre B. von Phenylcyclopropen. Mit C_6H_5MgBr reagiert das ω-Brommethylstyrol unter B. von *Methylstilben:*

$$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CHBr + C_6H_5MgBr = MgBr_2 + C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5.$$

Die bei der Einw. von Mg auf ω-Brommethylstyrol u. Zers. des Reaktionsprod. durch W. u. a. entstehenden KW-stoffe sind *Phenylpropylen* u. *Phenylallylen*. Die β-Methylzimtsäure, F. 97—98°, liefert bei der Behandlung mit HJ *Dihydromethylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, Kp_{20}. 170—172°, D^0. 1,080, F. 40°, neben Cumol, bei der Einw. von HOCl Methylchlorstyrol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CHCl$, neben einer geringen Menge der unbeständigen Methylphenylchlormilchsäure.

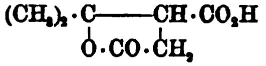
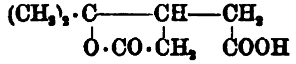
Methylphenylglykolchlorhydrin, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$, aus C_6H_5MgBr und Chloraceton, aus CH_3MgJ u. Chloracetophenon, oder — weniger gut — aus HOCl u. Methovinylbenzol, Kp_{17}. 124—125°, Kp_{23}. 129—130°, Kp_{21}. 123—126°, D^0. 1,168 bis 1,172. Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure β-Chlor-α-methylstyrol, bei der Einw. von Na in äth. Lsg. Methovinylbenzol, Methovinylbenzoloxyd u. Dimethylphenylcarbinol. Durch Erhitzen mit Dimethylamin in Ggw. von Bzl. geht das Chlorhydrin in *Dimethylamino-1-phenyl-2-propanol-2*, F. des Jodmethylats 157°, durch Erhitzen mit Diäthylamin in *Diäthylamino-1-phenyl-2-propanol-2*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp_{22}. 138—140°, Kp. ca. 244—247°, F. des Chlorhydrats des Cinnamylderivats, $C_{22}H_{28}O_2NCl$, 190—192°, über. — *Methylphenylglykolbromhydrin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Br$, aus HOBr u. Methovinylbenzol oder aus C_6H_5MgBr u. Bromaceton, oder aus Brom u. Methovinylbenzol in Chloroformlsg. in Ggw. von etwas gelbem HgO u. W., Kp_{19}. 141°, D^0. 1,413; ölige, farblose, sich rasch gelb färbende Fl., deren Dämpfe die Schleimhäute stark reizen. — *Methylphenylglykoljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2J$, aus Methovinylbenzol u. Jod in Ggw. von gelbem HgO u. wss. Ä., bezw. A. oder Holzgeist, Kp_{12}. 144—145° unter geringer Zers.,

D^0. 1,541, zersetzt sich ebenfalls in geringem Maße bei der Wasserdampfdest., liefert bei der Einw. von KOH Methovinylbenzoloxyd, regeneriert bei der Reduktion mittels Zn u. Essigsäure Methovinylbenzol, wird in äth. Lsg. durch Behandeln mit einer konz wss. $AgNO_3$-Lsg. oder — freilich weit langsamer — mit gelbem HgO in Phenylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, verwandelt. — *Methovinylbenzoloxyd*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O$, liefert bei der Einw. von C_6H_5MgBr einen *sekundären Alkohol*, Kp_{20}. 195—200°, Kp. 290—300° unter Abspaltung von W., welcher mit dem aus Hydratropaaldehyd u. C_6H_5MgBr entstehenden identisch ist. Fixiert, wenn es in kleinen Portionen in 57%ig. HJ eingetragen wird, direkt HJ unter B. eines Jodhydrins, vermutlich von der Konstitution $C_6H_5 \cdot CJ(CH_3) \cdot CH_2OH$, welches durch $AgNO_3$ ebenfalls in Phenylaceton verwandelt wird.

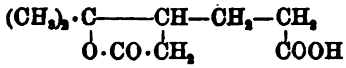
II. Homologe des Methovinylbenzols: *o-Methovinyltoluol*, $C_{10}H_{12} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH_2$, durch Erhitzen von Dimethyl-o-tolylcarbinol mit etwas krystallisierter Oxalsäure oder durch Eintragen von 1 Mol. o-Toluylsäuremethylester, Kp_{16}. 97°, D^0. 1,079, in eine äth. Lsg. von 3 Mol. CH_3MgJ, Abdestillieren des Ä. im Ölbade u. Zers. der Reaktionsmasse durch W., Kp. 168—169°, D^0. 0,9076. Fixiert 2 Atome Brom, ist durch Na u. absol. A. schwer reduzierbar, erleidet an der Luft eine langsame Oxydation unter Abspaltung von Formaldehyd, wird durch $KMnO_4$ zu o-Tolylketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 216°, oxydiert, durch Jod u. gelbes HgO in Ggw. von wss. Ä. in ein Jodhydrin verwandelt, welches durch HgO oder $AgNO_3$ in *o-Tolylaceton*, Kp. 227°, Oxim, F. 75°, Semicarbazon, F. 181°, überführt wird. *Dimethyl-o-tolylcarbinol*, aus o-Tolylmagnesiumbromid u. Aceton oder o-Toluylsäuremethylester u. CH_3MgJ, Krystalle aus Ä., F. 41°, Kp. 217—218°, Kp_{32}. 116°. — *m-Methovinyltoluol*, aus 3 Mol. CH_3MgJ und 1 Mol. m-Toluylsäuremethylester, Kp. 183—185°, D^0. 0,9115. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ m-Tolylketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 218—220°, D^{20}. 0,989, Oxim, F. 94°, bei der Reduktion durch Na u. A. *m-Cymol*, Kp. 174—176°, D^{20}. 0,862, F. des Trinitroderivates 73°. Das Jodhydrin wird durch HgO oder $AgNO_3$ in *m-Toluylaceton*, Kp. 228—229°, D^0. 1,019, Semicarbazon, F. 139°, verwandelt. — *p-Methovinyltoluol*, aus p-Tolylketon u. CH_3MgJ, farblose, ziemlich bewegliche, nach Thymian riechende Fl., Kp. 184—185°, D^0. 0,9122. Fixiert 2 Atome Brom, liefert bei der Reduktion durch Na u. A. *p-Cymol*, spaltet unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs leicht Formaldehyd ab, wird durch $KMnO_4$ zu p-Tolylketon oxydiert. Das *Dibromid* ist selbst bei —15° noch fl. u. sd. auch im Vakuum nicht unzers.; beim Erhitzen mit Bariumcarbonat u. W. geht es in das *Glykol* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$, F. 32°, über, welches bei der Behandlung mit k. konz. H_2SO_4 ein *Dimeres des p-Methovinyltoluols*, $C_{20}H_{24}$, F. 40° liefert. Das Jodhydrin wird durch gelbes HgO in *p-Tolylaceton*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 232—233°, D^0. 1,007, F. des Oxims 90°, des Semicarbazons 158°, verwandelt. Durch Einw. von Dimethylamin auf das Jodhydrin entsteht der *Aminoalkohol* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp. 253—255°, Kp_{18}. 135—136°, D^0. 0,982. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 145—98. Febr.) DÜSTERBEHN.

John Lionel Simonsen, *Synthese der Terebinsäure, Terpenylsäure und Homoterpenylsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 814.) *Terebinsäureäthylester* entsteht, wenn man 21 g Acetbernsteinsäureäthylester in der vierfachen Menge trocknem Ä. zu einer gut gekühlten Lsg. von Magnesiummethyljodid in Ä. (4 g Mg, 21 g CH_3J) hinzusetzt und am nächsten Tage mit W. und HCl zersetzt. Gelbes Öl. Kp_{15}. 145—147°. Dieser Ester liefert bei 8-stünd. Kochen mit starker Salzsäure *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$ (I). Farblose Nadeln aus Wasser. F. 174°. — $C_7H_{10}O_5Ba + 3H_2O$. — *Terpenylsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4$, entsteht analog aus 20 g β-Acetylglutarsäureester u. Magnesiummethyljodid (5 g Mg, 25 g CH_3J). Kp_{15}. 169

bis 171°. Krystalle aus Ä. F. 37°. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (II.). Farblose Prismen aus W. F. 56° (lufttrocken) oder 89° (über H_2SO_4 getrocknet).

I.  II. 

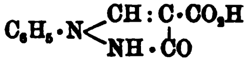
β-Acetylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester, $C_{16}H_{24}O_7$ = $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Eine Lsg. von 5,7 g Natrium in 100 ccm A. wird unter Kühlung mit 54 g Acetbernsteinsäureester und dann unter sorgfältiger Kühlung mit 60 g β-Jodpropionsäureester versetzt. Am nächsten Tage wird $^1/_2$ Stde. erhitzt und mit W. verdünnt. Öl. Kp_{14}. 200—201°. Dieser Ester (70 g) liefert beim Kochen mit starker Salzsäure (140 ccm 8 Stdn.) und W. (100 ccm nochmals 8 Stdn.) *β-Acetyladipinsäure*, $C_8H_{12}O_5$. Platten aus Ä., F. 102°, ll. in W., A., Eg., swl. in Ä., Bzl. und Chlf. — $C_8H_{10}O_5Ag_2$. Flockiger Nd. Krystalle aus h. W. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}O_5N_3, H_2O$. Krystalle aus h. W., F. 89—90°, wl. in k. W. — *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_5$. Durch zweitägiges Kochen der S. (35 g) mit A. (175 ccm) + H_2SO_4 (17 ccm). Farbloses Öl. Kp_{18}. 179°, unl. in W. Setzt man diesen Ester (29 g) in der vierfachen Menge trocknem Ä. zu einer äther. Lsg. von Magnesiummethyljodid (4 g Mg, 25 g CH_3J) und zers. am nächsten Tage mit W. und HCl, so erhält man *Homoterpenylsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$. Öl. Kp_{18}. 186°. Bei der Hydrolyse mit starker Salzsäure entsteht *Homoterpenylsäure*, $C_9H_{14}O_4$ (III.) Farblose Platten aus h. W. F. 100—101°. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 184—90. Februar. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.) POSNER.

III. 

O. Frobenius u. E. Hepp, *Über das 1-6-Dioxyanthrachinon.* (Kurzes Ref. nach DRP. 145188; C. **1903**. II. 1037.) *α-Nitroanthrachinonsulfosaures Natrium.* 1 T. l. sich in 200 T. k. oder 32 T. sd. W. — *1,6-Dioxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_4$. Orangegelbe Nadeln aus Eg., F. 271—272°; zll. in Bzl. und A. mit gelber Farbe; ll. in Soda, NH_3 u. verd. Alkalien mit gelbroter Farbe; die rotgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Borsäure intensiver rot. Das Ba- und Ca-Salz sind auch in der Wärme fast unl. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{12}O_6$. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 205—206°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{16}O_6$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 209—211°. Erhitzt man das 1,6-Dioxyanthrachinon mit KNO_3 und NaOH von 45° Bé. unter Druck auf 175°, so entsteht *Flavopurpurin*, womit die Konstitution des Dioxyanthrachinons als 1,6-Verb. bewiesen ist. — *Triacetat des Flavopurpurins.* F. 202—203°, statt der bisherigen Angabe 195—196°. — Die von LIFSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 900) aus (α)-Aminoanthrachinonsulfosäure und KNO_2 in essigsaurer Lsg. erhaltene Verb. ist nicht das *Erythrooxyanthrachinonsulfosäureanhydrid*, sondern die *Diazoanthrachinonsulfosäure*, $C_{14}H_6O_5N_2S$. — Nach dem Verf. der Fabrik WEDEKIND & Co. (Patentanmeldung Nr. 24756 vom 5/5. 1903) wird kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch erhalten, das im wesentlichen aus Isoanthraflavinsäure besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1048—51. 23/3. [4/3.] Höchst a. M.) SCHMIDT.

A. Michaelis u. E. Remy, *Über die Darstellung des 1-Phenyl-3-pyrazolons.* Für diese bisher nur schwierig zu gewinnende Verb. haben die Vff. in Anlehnung an die Methode, die MICHAELIS und MAYER (LIEBIGS Ann. **338**. 273; C. **1905**. I. 1160) zur Darst. des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons benutzt haben, ein einigermaßen befriedigendes Darstellungsverf. gefunden. Erwärmt man Äthoxymethylenmalonsäure, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, mit Acetylphenylhydrazin und PCl_3 oder

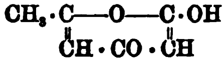
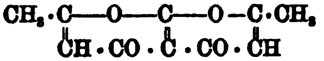
$POCl_3$, so erhält man ein braunes Öl, das bei sukzessiver Behandlung mit W. und Natronlauge die *1-Phenylpyrazolon-4-carbonsäure* (I.) gibt; Krystalle aus A., F. 216°

I.  II.

unter Aufschäumen. — Bei der Dest. geht die S. unter CO_2-Abspaltung in das *1-Phenyl-3-pyrazolon* (II.) über; Blättchen aus verd. A., F. 155—156°; ll. in Alkalien, weniger l. in verd. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1020—21. 23/3. [5/3.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

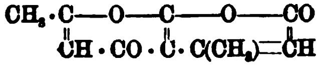
P. Pilipenko, *Über die Krystallform des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons* $C_{10}H_{10}N_2O$. Von WINKLER 1895 beschrieben, Irrtümer desselben werden berichtigt, 0,9219 : 1 : 1,4196, β = 95°4'. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 157—59; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 72. 15/3. Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

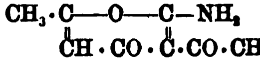
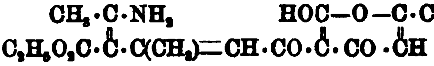
Frederick Noel Ashcroft Fleischmann, *Die Kondensationsprodukte des Triacetsäurelactons mit Acetessigester und β-Aminocrotonsäureester.* Vf. berichtet über einen vergeblichen Vers. zur Darst. von Substanzen mit zwei benachbarten Pyronringen. Bei der Rk. zwischen *Triacetsäurelacton* (I.) und Acetessigester konnte man entweder die B. eines γ,γ-Dipyrons (II.) oder eines γ-Pyronlactons (III.) erwarten.

I.  II. 

Der Vers. zeigt, daß nur letztere Verb. entsteht. Bei der Kondensation von Triacetsäurelacton mit α-Aminocrotonsäureester entstehen zwei Verbb., nämlich dasselbe γ-Pyronlacton (III.) wie bei der Kondensation mit Acetessigester und eine stickstoffhaltige Substanz, die aus 1 Mol. Lacton mit 2 Mol. Aminocrotonester entstanden ist.

Verb. $C_{10}H_8O_4$ (III.). 30 g Triacetsäurelacton und 60 g Acetessigester werden in 300 ccm absol. A. gelöst, in der Kälte mit HCl gesättigt und 24 Stdn. stehen gelassen. Faserige Krystalle aus Bzl., F. 213—214° unter Zers., ll. in Chlf. u. h. Eg., swl. in h. Bzl., wl. in h. A. und Ä., unl. in W. Sehr beständig gegen SS., mit denen es kein Salz bildet, l. in Alkalien und Ammoniak mit tiefgelber Farbe. Durch Lösen in Barytwasser, Eindampfen und Filtrieren in viel A. wurde ein Bariumsalz, $C_{10}H_8O_4Ba(OH)_2$, erhalten. Weißer, hygroskopischer Nd. Mercurisalz, gelber Nd. Silbersalz. Weißer Nd., der beim Erhitzen einen Silberspiegel liefert. Löst man die Verb. $C_{10}H_8O_4$ (5 g) in h. Eg. und versetzt mit Brom (4,5 g) in Eg., so erhält man beim Eingießen in W. einen weißen Nd. einer *Verb.* $C_{10}H_7O_4Br$. Nadeln mit 1/2 Mol. Krystallbenzol aus Bzl., ll. in h. Bzl., sll. in Chlf. u. h. Eg., swl. in A., unl. in W. Krystallisiert auch aus Toluol mit 1/2 Mol. Toluol. Nadeln oder körnige Krystalle ohne Lösungsmittel aus A., F. 191° unter geringer Zers. Liefert mit Zinkstaub und Eg. die Verb. $C_{10}H_8O_4$ zurück. Löst man die Verb.

III.  V.

IV.  VI. 

$C_{10}H_8O_4$ (3 g) in konz. H_2SO_4 (10 ccm) und setzt bei 0° ein Gemisch von HNO_3 (D. 1,2, 2 ccm) und H_2SO_4 (8 ccm) zu, so entsteht eine *Mononitroverb.* $C_{10}H_7O_4NO_2$. Hellgelbe Nadeln aus Essigester. F. ca. 200° unter heftiger Zers., ll. in h. Eg.,

Bzl., Chlf., wl. in h. A., unl. in Ä., l. in starkem Ammoniak von tiefroter Farbe, die bald unter Abscheidung von *Aminodehydracetsäure*, $C_8H_9O_3N$ (IV.), verschwindet.

Wenn man 6,2 g Triacetsäurelacton, 7,5 g β-Aminocrotonsäureester u. 25 ccm Eg. fast bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Abkühlen die oben beschriebene Verb. $C_{10}H_8O_4$ ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eingießen in W. (70 ccm) einen Nd. einer *Verb.* $C_{16}H_{19}O_6N$, die durch Lösen in h. alkoh. Kalilauge und Wiederausfällen gereinigt wird. Platten aus Methylalkohol, F. 193°, unl. in W. und Ä., ll. in h. A. und Chlf., l. in Alkali. Kocht man diese Verb. mit alkoh. Kalilauge, so entsteht der Äthylester der *ψ-Lutidostyrylcarbonsäure* (V.). Nadeln aus h. W., F. 138°. Danach hat die Verb. $C_{16}H_{19}O_6N$ wahrscheinlich die Konstitution VI. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 16. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 250—58. Februar. London. Univ. Coll. Organ. Chem. Lab.) POSNER.

A. Poggenpohl, *Über die Krystallform des 1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthids* (L. TSCHUGAJEW Darsteller).

$C_6H_5C{=}NC_6H_5$ / $SCSOC_2H_5$ oder C_6H_5CS / C_2H_5OCS $>NC_6H_5$

Aus Essigester triklin (wahrscheinlich holoedrisch), 1,8811 : 1 : 0,7153, α = 118° 54′, β = 106° 9′, γ = 80° 59′. Prismen oder Tafeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach (010). (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 370—74; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 74. 15/3. Referent WOROBJEW.) ETZOLD.

D. Ilowajski, *Über die Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-äthylimidoxanthid* (L. TSCHUGAJEW Darsteller).

$C_6H_5{-}C{=}N{-}C_6H_4{-}CH_3$ / $S{-}CSOC_2H_5$

Aus Äthyläther u. Äthylalkohol, monoklin, 0,7513 : 1 : 0,4257, β = 115° 20′. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 367 bis 369; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 73—74. 15/3. Referent WOROBJEW.) ETZOLD.

T. Moltschanow, *Über die Krystallform des 1-1,2-Diphenyl-3-bornylimidoxanthids* (L. TSCHUGAJEW Darsteller).

$C_6H_5{-}C{=}N{-}C_6H_5$ / $S{-}CS{-}OC_{10}H_{17}$

Aus Äthylacetat mit Äthylalkohol, monoklin (sphenoidische Klasse), 0,3625 : 1 : 1,7138, β = 114° 32′. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 160—63; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 72—73. 15/3. Referent WOROBJEW.) ETZOLD.

Th. Kobylkin, *Über die Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-l-bornylimidoxanthid* (L. TSCHUGAJEW Darsteller).

$C_6H_5{\cdot}C{=}N{-}C_6H_4CH_3$ / $S{-}CS{-}OC_{10}H_{17}$

Aus Essigester nach dem Orthopinakoid entwickelte, monokline Krystalle (sphenoidische Klasse), 1,6379 : 1 : 0,8081, β = 104° 22′. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 153—56; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 72. 15/3. Referent WOROBJEW.) ETZOLD.

H. Kasperowicz, *Über die Krystallform des Dihydrocarvilxanthogenamids*, $C_{10}H_{17}OCSNH_2$ (L. TSCHUGAJEW Darsteller). Aus Petroläther bei 20° rhombisch-hemiedrisch, 0,6548 : 1 : 0,7058. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (210). (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 444—47; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 76. 15/3. Referent WOROBJEW.) ETZOLD.

A. Fersmann, *Über die Krystallform und einige physikalische Eigenschaften*

von *Phenylmethylmenthylimidoxanthid* (L. Tschugajew Darsteller), F. 85,5°. Aus Essigester monokline (sphenoidische) Tafeln oder kurze Prismen, 1,487 : 1 : 2,204, β = 120° 37'. Stark pyroelektrisch, optische Achsenebene senkrecht zu (010), in Lsg. optisch-aktiv. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1904**. 375—80; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 74—75. 15/3. Ref. Worobjew.) Etzold.

$$\begin{matrix} C_6H_5C-N-CH_3 \\ SC\overset{|}{S}OC_{10}H_{19} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5CS-N-CH_3 \\ C\overset{|}{S}OC_{10}H_{19} \end{matrix}$$

Alfred Theophilus de Mouilpied u. Alexander Rule, *Tetraketopiperazin.* Die Vff. haben die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Ester vom Typus des *Oxaminsäureesters*, $NH_2\cdot CO\cdot COOC_2H_5$, studiert. Hierbei war unter Abspaltung von 1 Mol. A. die B. von Ringverbb. mit einer Iminogruppe zu erwarten. So sollte nach Angabe von Ost u. Mente (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3228) aus Oxaminsäureester *Oxalimid*, $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\!\!>NH$, entstehen, aber die Existenz dieser Verb. ist sehr zweifelhaft. Die Vff. konnten dieselbe nicht erhalten, sondern erhielten aus Oxaminsäureäthylester *Tetraketopiperazin* vom doppelten Molekulargewicht des Oxalimids. Dies scheint die unter letzterem Namen beschriebene Verb. zu sein. Tetraketopiperazin entsteht auch durch Kondensation von Oxalester mit Oxalamid. Vff. halten für dasselbe die Formel $N{<}\begin{matrix}C(OH)\cdot CO\\CO—CO\end{matrix}{>}NH$ für wahrscheinlich. *Succinaminsäuremethylester* liefert durch eine ähnliche Rk. *Succinimid*, während *Malonaminsäureäthylester* eine *Verb.* $C_6H_8O_5N_2$ liefert, die durch Kondensation zweier Moleküle Malonaminsäure unter Abspaltung von 1 Mol. W. entstanden ist. Die Vff. teilen eine allgemeine Methode mit, um Carboxalkylgruppen, die im selben Molekül mit einer Säureamidgruppe stehen, zu verseifen, nämlich Behandlung mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Bzl.

Experimenteller Teil. Löst man Natriumdraht in trockenem Bzl. durch Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol. Methylalkohol und erhitzt 2 Stunden mit 1 Mol. Succinaminsäuremethylester, so erhält man *Succinimid.* Krystalle aus A., F. 124°. *Malonaminsäureäthylester* wurde dargestellt durch Einleiten von HCl in ein gut gekühltes Gemisch von Cyanessigsäureäthylester mit A. Das entstehende Chlorhydrat des Iminomalonsäureesters wird durch Erhitzen zers., F. 49—50°. Behandelt man diesen Ester mit Bzl., das 1 Atom Natrium in 1 Mol. A. gelöst enthält, so erhält man eine *Verb.* $C_6H_8O_5N_2 = NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH$. Weißes, krystallinisches Pulver aus Methylalkohol. Verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schm., ll. in h. Methylalkohol, unl. in Ä., Bzl. und W., ll. in Sodalsg. unter CO_2-Entw. Die Lsg. gibt Ndd. mit Ag-, Cu-, Pb- u. Hg-Salzen, beim Kochen auch mit $BaCl_2$. Die Darst. von Malonaminsäure aus Malonaminsäureester gelang nicht. Behandelt man *Oxaminsäureäthylester* in analoger Weise mit Bzl. u. Natriumäthylat, so entsteht das Na-Salz der *Oxaminsäure*, $C_2H_2O_3NNa$. Behandelt man denselben Ester dagegen direkt mit der Lsg. von 1 Atom Natrium in der eben nötigen Menge A. (ohne Bzl.) bei 130—140°, so erhält man das Dinatriumsalz des *Tetraketopiperazins.* Dasselbe ist wl. in k. W. und liefert mit HCl die freie Verb. $C_4H_2O_4N_2$. Letztere verbrennt, ohne zu schm., u. ist unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in sd. Eg., aus dem es in monoklinen Prismen krystallisiert. — Mononatriumsalz, $C_4HO_4N_2Na$, entsteht beim Lösen der Verb. in überschüssigem Natriumbicarbonat. Lange Nadeln, l. in W. — Dinatriumsalz, $C_4O_4N_2Na_2$. Darst. s. oben. — Silbersalz, $C_4O_4N_2Ag_2$. Aus dem ll. Kaliumsalz. Voluminöser, weißer Nd. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_8O_3N_4$. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. Feine Nadeln aus Eg. Sintert bei 250°, zers. sich über 300°.

Auch NH_4-Salz und Hg-Salz des Tetraketopiperazins sind zwl. Beim Kochen mit Anilin bildet es eine weiße, krystallinische Verb. vom F. 210—215°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 13—14. 30/1.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 176—83. Februar. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) POSNER.

Physiologische Chemie.

D. Spence, *Beitrag zur Kenntnis der Albane von Ficus Vogelii.* Der genetische Zusammenhang von zuckerähnlichen Substanzen mit dem Kautschuk, bezw. den Gummiarten in der Ökonomie der Pflanzen, veranlaßte den Vf., das *Harz des Kautschuks von Ficus Vogelii* auf derartige Verbb. hin zu untersuchen. — Durch Ausziehen des Kautschuks mit sd. Aceton u. Einengen der Lsg. wird das Harz als weißes, amorphes Pulver gewonnen. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus absol. A. werden zwei isomere *Verb.* $C_{16}H_{26}O$ erhalten, die als α- und *β-Alban* bezeichnet werden. — Das α-Alban krystallisiert in Nadeln vom F. 201—205°, ist ll. in Bzl., Chlf. u. Ä., wl. in k. A. u. Aceton, verhält sich neutral gegen SS. und Alkalien u. wird von alkoh. Kali nicht angegriffen. — Das β-Alban krystallisiert in Spießen vom F. 154° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die α-Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 999—1000. 23/3. [22/2.] Liverpool. Univ.) SCHMIDT.

W. Normann, *Zur Kenntnis des chinesischen Holzöls.* Vf. bestätigt, bezw. ergänzt die Beobachtungen KITTs (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 241; C. **1905**. II. 1469) über das Holzöl. Dasselbe zeigte, wochenlang im zugeschm. Glasrohr belichtet, nur ganz geringfügige Veränderungen in VZ. (196,2 gegen 195,3) und Jodzahl (156,2 gegen 159,6 beim unbelichteten Öl). Danach hat nur eine höchst geringe Polymerisation stattgefunden, was durch eine ebullioskopische Molekulargewichtsbest. in Bzl. bestätigt wurde. Übereinstimmende VZ. erhält man nur dann, wenn man die alkoh. Lauge mit dem Öl wenigstens einmal eindampfen läßt. Die bei der Best. der VZ. erhaltene klare Seifenlsg. scheidet in der Sonne feine Kryställchen ab, so daß die Lsg. fast breiförmig wird. Die lichtempfindliche Fettsäure ist also auch in Form ihres Alkalisalzes der Lichteinw. unterworfen. Das Festwerden des Holzöles beim Erhitzen erfolgt auch beim Erhitzen im zugeschm. Glasrohr, also ohne Aufnahme von O. So wird das Öl gegen 290° zu einer elastischen, etwas klebrigen M., unl. in allen Solvenzien, die sich jedoch leicht verseifen läßt. Die daraus erhaltenen Fettsäuren, eine zähflüssige, klare, hellbraune Fl., wurde auch bei fast 2-jährigem Stehen im zugeschm. Glasrohr nicht fest. VZ. derselben entspricht der der ursprünglichen Fettsäuren 202,9, während ihre Jodzahl von 161,9 auf 102 gesunken war, was auf eine weit gehende Polymerisation schließen läßt, wofür auch die Molekulargewichtsbestst. der Holzölsäuren sprachen. Bei mehrstündigem Erhitzen von Holzöl im eingeschm. Glasrohr auf 300—320° betrug die Jodzahl der Fettsäuren 68,6, die Polymerisation war also noch weiter vorgeschritten. Auch das durch Licht festgewordene Öl sowie die freien Fettsäuren des Holzöls unterliegen der Polymerisation durch Hitze, während das Licht auf das durch Erhitzen polymerisierte Öl keinen sichtbaren Einfluß mehr ausübt. (Chem.-Ztg. **31**. 188. 20/2.) ROTH-Cöthen.

W. Normann, *Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung von Ölen und Fetten.* (Vergl. vorsteh. Ref.). Vf. machte zunächst kryoskopische Molekulargewichtsbestst. von *Olivenöl*, *Tran*, *Rüböl*, *Dierucin* — dasselbe findet sich entgegen MARCUSSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3466; C. **1906**. II. 1813) auch in rohem Rüböl, in raffiniertem dagegen hat es Vf. nicht beobachten können (vgl. S. 703) —, *geblasenem*

Rüböl und *Ricinusöl* in Phenol ausgeführt. Die Zahlen waren bei geringer Konzentration erheblich niedriger, als sie nach den VZZ. zu berechnen waren, stiegen dann aber rasch an, mit Ausnahme von den stark hydroxylhaltigen Ölen (Ricinusöl und geblasenes Rüböl), bei denen das Mol.-Gew. bei steigender Konzentration abnimmt. In Bzl. zeigen die n. Glyceride ein umgekehrtes Verhalten wie in Phenol. *Mineralöle* zeigen eine geringere Abhängigkeit von der Konzentration als die Fette und ordnen sich gleichzeitig nach ihren Viscositäten. Zu ebullioskopischen Bestst. benutzte Vf. das in der Fig. 42 abgebildete Siedegefäß, auf dessen Boden eine etwa $^1/_2$ cm dicke Schicht von pfefferkorngroßen Bimssteinkörnern u. eine etwa 2 cm hohe Lage Glasperlen kommt. Aber die verschiedenen Öle — untersucht wurden außer den oben genannten Ölen noch *Maisöl*, *Leinöl* und *Japantran* — verhielten sich auch in sd. Bzl., sowie in Ä., CS_2 und Chlf. ähnlich, wie bei den kryoskopischen Bestst., so daß also sich weder nach der Gefrier-, noch nach der Siedemethode das Mol.-Gew. der Glyceride bestimmen läßt. Um Polymerisationen auf diesem Wege nachzuweisen, wird man daher besser die Fettsäuren aus den Ölen abscheiden und prüfen. Etwas günstiger als die Fette scheinen sich die *Mineralöle* zu verhalten, doch ist noch ein größeres Versuchsmaterial erforderlich. Vf. fand z. B., daß *Ceresin* garantiert rein aus Ozokerit ein erheblich höheres Mol.-Gew. besitzt als *Paraffin*, so daß man vielleicht auf diese Weise Verfälschungen von Ceresin wird erkennen können. Schließlich weist Vf. noch darauf hin, wie beträchtlich und unregelmäßig die KpKp. an solchen Tagen schwankten, an denen das HEFNER-ALTENECKsche Variometer große Unruhe der Atmosphäre anzeigte, so daß man vielleicht sogar die Siedepunktsbestimmungsmethode wird benutzen können, um die kleinen Luftdruckschwankungen, welche das Variometer nur qualitativ angibt, auch quantitativ festzulegen. (Chem.-Ztg. 31. 211—14. 27/2.) ROTH-Cöthen.

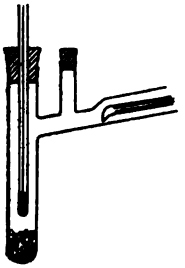


Fig. 42.

Gustav Mossler, *Über die chemische Untersuchung von Eriodictyon glutinosum.* (1. Mitteilung.) Die als Geschmackskorrigens für Chinin u. a. bitter schmeckende Stoffe verwendete Droge (Stengel- und Blattfragmente) gab bei der Wasserdampfdest. Spuren eines äther. Öls. Näher untersucht wurden die sukzessive dargestellten PAe.- u. Ä.-Extrakte.

Der Petrolätherextrakt enthält außer Chlorophyll u. Unverseifbarem ein Glycerid, Blättchen (aus A.), F. 54°; ll. in Ä., wl. in k., etwas besser l. in h. A. Durch Verseifung gelangt man zu einer der Ölsäurereihe angehörigen *ungesätt. Säure*, $C_{18}H_{28}O_2$; flockige Krystalle (aus h. 95%ig. A.), F. 47—48°, Kp_{30}. 250 bis 270°; fast geruchlos, ll. in PAe., Ä. u. Chlf.; addiert 2 Atome Br. — Außer dieser S. enthält das rohe Fett geringe Mengen einer gesätt. Fettsäure teils frei, teils als Glycerid. — Der unverseifbare Anteil enthält einen *Paraffin-KW-stoff* mit 27 bis 31 C-Atomen; weiße Masse, F. 66°, Kp_{15}. 270—280°.

Das mit PAe. extrahierte u. von diesem im Vakuum befreite Kraut wurde mit Ä. extrahiert. Der durch Chlorophyll gefärbte Ätherextrakt hinterließ beim Verdampfen ein weiches Harz, sll. in A. u. Essigester, ll. in Ä., Aceton u. Alkalien, swl. in Chlf. u. Bzl., unl. in PAe. u. W. Durch Ausschütteln der Lsg. in Ä. oder Essigester mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. und Zers. des entstandenen gelben Na-Salzes erhält man eine Verb. mit 4 veresterbaren OH-Gruppen (wahrscheinlich Phenolhydroxylen), einem Methoxyl, 2 Doppelbindungen und einem wahrscheinlich doppelt an C gebundenen O-Atom; ferner enthält sie mindestens einen Benzolkern, an dem das Methoxyl, ein Hydroxyl u. das Bindeglied zum Rest des Moleküls sitzt. Vf. nennt

sie *Eriodyctionon*, $C_{16}H_{14}O_6 = C_{15}H_7O(OCH_3)(OH)_4$; weiße Krystalle (aus Essigester), F. 214—215° (korr.) zu einer gelben Fl.; geruch- u. geschmacklos; ll. in A. und Essigester, wl. in Ä., Chlf. u. Bzl., fast unl. in W. Die fast farblose alkoh. Lsg. wird beim Erwärmen rot, mit $FeCl_3$ tief weinrot. L. in verd. Laugen, NH_3 und verd. Alkalicarbonatlsgg. mit gelber Farbe; die Lsgg. werden beim Erwärmen dunkelrot u. verharzen. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. u. reagiert mit Hydroxylamin [die entstehende Verb. hat jedoch nicht die Zus. $C_{16}H_{14}O_5(NOH)$]; addiert 4 Atome Br. Mit alkal. $KMnO_4$-Lsg., sowie beim Schm. mit Alkali verharzt es; auch Chromsäure in Eg. zerstört das Molekül. Bei der Zinkstaubdest. entsteht ein naphthalinhaltiges Öl, bei der trockenen Dest. *Kreosol*. — Das Na-Salz bildet gelbe Blättchen. — *Tetraacetylverb.*, $C_{15}H_7O(OCH_3)(CH_3CO_2)_4$, entsteht mit sd. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat; farblose, derbe Prismen (aus A.-Ä.), F. 158° (korr.); ll. in A. u. Essigester, wl. in Ä., unl. in W. und Alkalien; reduziert ammoniakal. Silberlsg. Liefert ein *Oxim*, $C_{15}H_7(OCH_3)(CH_3CO_2)_4(NOH)$; Krystalle (aus A.), F. 182° unter Verkohlung. — *Verb.* $C_{16}H_{14}O_6Br_4$ entsteht aus Eriodyctionon in Essigester und Br in Chlf.; weiße Prismen, bräunt sich bei 204°, F. 207° unter Zers.

Durch Behandeln der mit PAe. u. Ä. erschöpften Droge mit A. u. schließlich mit W. konnte noch ein Eisen grünender Gerbstoff, eine Zuckerart u. ein stickstofffreier, aus der alkoh. Lsg. mit W. fällbarer, wahrscheinlich gummiartiger Körper gewonnen werden. (LIEBIGs Ann. **351**. 233—54. 22/2. 1907. [31/5. 1906.] Wien. Chem. Lab. des allgemeinen österr. Apothekerver. [Aus der LIEBEN-Festschrift.].)
BLOCH.

M. Rakusin, *Über das optische Verhalten und einige andere Eigenschaften der wichtigsten Fette des Tierreiches.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1266—74. 23/3. — C. **1907**. I. 284.) LUTZ.

A. S. Loevenhart, *Über das sogenannte Koferment der Lipase.* MAGNUS hat gefunden (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 149; C. **1904**. II. 665), daß die Wirksamkeit der *Leberlipase* gegenüber dem *Amylsalicylat* durch Dialysieren aufgehoben und durch Zusatz von gekochtem Leberauszug zu dem dialysierten Saft wieder hervorgerufen werden kann; die in dem gekochten Auszug enthaltene, das Enzym wieder aktivierende Substanz wird als Koferment betrachtet. Der Verfasser konnte nachweisen, daß das Koferment aus von Lecithin befreiten Gallensalzen besteht (vergl. auch MAGNUS, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 376; C. **1906**. II. 694). Die früheren Resultate über das Verhalten der Leberlipase gegenüber Amylsalicylat werden bestätigt; dagegen wird die verseifende Wirkung der Leberlipase auf *Äthylbutyrat* durch Dialyse nicht vermindert, durch Zusatz von Gallensalzen nicht erhöht. Die Gallensalze sind also Koferment nicht für die Leberlipase überhaupt, sondern nur für die *Leber-Amylsalicylase;* ihre Wirkung besteht vielleicht lediglich in einer Löslichkeitserhöhung des Amylsalicylats. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 391—95. Februar 1907. [13/11. 1906.] JOHNS HOPKINS Univ. Lab. f. physiol. Chem.) MEISENHEIMER.

A. S. Loevenhart und **George Peirce**, *Der Hemmungswert des Fluornatriums auf die Wirkung der Lipase.* Wie schon früher (KASTLE und LOEVENHART, Amer. Chem. Journ. **24**. 491; C. **1901**. I. 263; ARTHUS, Journ. de physiol. **4**. 56; vergl. dagegen HANRIOT, Arch. de physiol. **10**. 797) gefunden, hemmt NaF die Esterverseifung durch Lipase. Zur Verwendung kamen trübe und geklärte Leber- und Pankreasauszüge von Schwein und Hund. Die Hydrolyse des Äthylbutyrats durch Pankreasextrakt ist gegen Natriumfluorid viel empfindlicher als die von Olivenöl, die des Äthylacetats empfindlicher als die des Butyrats;

allgemein wird die Wirkung von geklärtem Leberextrakt mehr beeinträchtigt als die von trübem Pankreasextrakt. Die Verhinderung scheint unabhängig von der Natur des A. In sehr starker Verdünnung begünstigt das Fluorid die Esterverseifung. Je verdünnter das Enzym ist, um so mehr macht sich der Einfluß des Fluorids bemerkbar. Die Schädigung nimmt mit wachsender Acidität der Fl. zu, wohl infolge Auftretens freier Fluorwasserstoffsäure. Eine Reihe anderer Salze gleicht in ihrer Wrkg. dem Fluorid nicht. Da das Enzym durch den Fluoridzusatz nachweislich nicht zerstört, sondern nur in seiner Wrkg. gehemmt wird, ist es unwahrscheinlich, daß die Schädigung in der Weise zustande kommt, daß das Fluorid mit dem Enzym direkt reagiert. Ebenso wenig ist an eine Verbindung zwischen dem Fluorid und dem zu verseifenden Ester, dem „*Zymolyten*", oder auch den Verseifungsprodd. zu denken, weil die Hydrolyse durch SS. oder Alkalien von Fluoridzusätzen nicht charakteristisch beeinflußt wird. Vermutlich ist die Herabsetzung der Verseifungsgeschwindigkeit durch die Ggw. von Fluoriden darauf zurückzuführen, daß die letzteren sich mit einem hypothetischen Zwischenprod. zwischen Enzym und Zymolyt vereinigen und dessen Beständigkeit erhöhen. Für diese Ansicht spricht die Tatsache, daß die Hemmung von der Natur der Ester in hohem Maße abhängig ist. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 397—413. Febr. 1907. [13/11. 1906.] JOHNS HOPKINS Univ. Lab. f. physiol. Chem.) MEISENHEIMER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser u. **H. Marchand**, *Einfluß von Mangansalzen auf die alkoholische Gärung*. Zusätze von 0,1—0,15 °/₀ Mangansulfat zu gärenden Zuckerlsgg. erhöhen die B. von A., Glycerin und flüchtigen SS. Ähnlich günstig wirken Lactat und Acetat und besonders das Nitrat, ungünstig dagegen das phosphorsaure und das bernsteinsaure Salz, sowie Kaliumnitrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 574 bis 575. 11/3.*) MEISENHEIMER.

W. Benecke, *Über stickstoffbindende Bakterien aus dem Golf von Neapel*. A. NATHANSOHN (Abh. d. math.-phys. Kl. Sächs. Ges. d. Wissensch. **29**. 335) hat die Ansicht ausgesprochen, daß die nitrifizierenden u. N-bindenden Bakterien, deren Tätigkeit von anderen Forschern als bedeutungsvoll für den Stoffwechsel des Meeres angesehen wird, tatsächlich im Meere keine Rolle spielen. Zu dieser Ansicht ist derselbe gekommen, nachdem seine Verss., das V. genannter Bakterienarten im W. oder am Grunde des Golfes von Neapel nachzuweisen, erfolglos gewesen waren. Der vorliegende Aufsatz soll lediglich die Frage beantworten, ob NATHANSONs Ansicht stichhaltig ist. Dies scheint nicht der Fall zu sein, da es dem Vf. gelang, in Grundproben aus dem Neapeler Golf Azotobakterien nachzuweisen. Ob auch im Plankton der Hochsee N-bindende Bakterien vorkommen, muß noch festgestellt werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 1—7. 21/2. [22/1.] Kiel. Botan. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Peter Thomsen, *Über das Vorkommen von Nitrobakterien im Meere*. (Vorläufige Mitteilung.) Auch diese Arbeit lehnt sich an die im vorstehenden Referat erwähnte Arbeit NATHANSONs an. Die Unters. auf Nitrobakterien wurde an Schlickproben aus der Kieler Föhrde und aus dem Golf von Neapel, sowie an einer Schlammprobe aus der Fahrrinne bei Helgoland ausgeführt. Vf. fand in allen Proben von der Oberfläche des Meeresbodens *Nitritbakterien*. Nitratbakterien, über die Vf. später berichten will, scheinen nur in großer Landnähe vorzukommen. Die Frage, ob die Nitritbildner auch im offenen Ozean vorkommen, muß noch offen

bleiben. Vf. schildert die morphologischen Eigenschaften der gefundenen Nitritbildner, die im wesentlichen dasselbe Bild boten, wie die durch WENOGRADSKIs Arbeiten bekannt gewordenen nitrifizierenden Organismen des Festlandes. Die Nitratbildner, die Vf. erst in letzter Zeit im Schlick aus der Nähe des Landes (Golf von Neapel) bemerkt hatte, sind bis jetzt von ihm noch nicht genauer untersucht. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **25**. 16—22. 21/2. [22/1.] Kiel. Bot. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Th. Gruber, *Einige Untersuchungen und Beobachtungen an den echten Milchsäureerregern des Molkereigewerbes.* Die echten Milchsäurebakterien des Molkereigewerbes in der Milch stehen mit der Streu und dem Grase in einem gewissen Zusammenhange, während hingegen der Kuhkot zu derselben Zeit keine solchen Bakterien aufzuweisen hat. Gleichzeitig mit der Feststellung der Provenienz der Milchsäurefermente wurde die Frage eruiert, wie sich die Milch aus den verschiedenen Zeitabschnitten des Melkens bei längerem Stehen verhält. Es zeigte sich, daß die letzten Teile des Gemelkes zuerst geronnen waren infolge eines Gehaltes an Milchsäurefermenten, die nach Vf. auf hämatogenem Wege in die Milch gelangt sein können. Schließlich werden Mitteilungen über die Widerstandsfähigkeit der Milchsäurebakterien gegenüber einwirkender Wärme gemacht. Die vegetativen Formen wurden bei 60—65° nach 40 Minuten, bei 70—75° nach 3 Minuten und bei 80—85° nach $^1/_2$ Minute Erhitzungsdauer getötet. — Alle 14 geprüften Stämme zers. Milchzucker, eine 2. Gruppe säuerte noch Dextrose, die 3. Gruppe Dextrose u. Mannit. Galaktose u. Maltose wurde von keinem Stamme der hier unters. Milchsäureerreger vergoren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **17**. 755—60. Hamburg.)
PROSKAUER.

Richard Levy, *Differentialdiagnostische Studien über Pneumokokken und Streptokokken.* Auf NEUFELDs Angaben hin (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **34**. 455), daß die die Pneumokokken lösende Subst. auch in die „krystallisierte Galle" übergeht, d. h. die Ätherfällung der in A. l. Bestandteile, welche im wesentlichen die glykochol- und taurocholsauren Salze enthält, lag es für den Vf. nahe, gallensaure Salze zur Anstellung differentialdiagnostischer Unterss. zu verwenden. Es zeigte sich, daß das *taurocholsaure Natrium* in einer Konzentration von 2,5% bei allen untersuchten Stämmen von Diplococcus lanceolatus u. Streptococcus mucosus mkr. eine vollkommene Bakteriolyse bewirkt, daß dagegen alle anderen Streptokokken in keiner Weise davon beeinflußt werden. Gegen 5%ige Lsg. von taurocholsaurem Natrium waren noch resistent: Bac. typhi, Coli, Dysenteriae, lactis aerogenes, pneumoniae, prodigiosus, subtilis, cholerae, Rhinosklerom u. Staphylococcus aureus. Nach den Beobachtungen stellt der Streptococcus mitior SCHOTTMÜLLERs einen vom Streptococcus longus vollkommen abzusondernden Typus nicht dar. Der Streptococcus mucosus ist nach allen bis jetzt gewonnenen Merkmalen eine Varietät des Pneumococcus u. entsprechend zu bezeichnen (Pneumococcus var. mucosus). (VIRCHOWs Arch. f. Anat. u. Phys. **187**. 327—46. März. Berlin. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Elias Metschnikoff, *Einige Bemerkungen über gesäuerte Milch.* Vf. legt an verschiedenen Beispielen dar, daß gesäuerte Milch infolge ihres Gehaltes an Milchsäure wie ein Konservierungsmittel wirkt, wie ja überhaupt die Milchsäuregärung oft absichtlich eingeleitet wird, um eine Nahrungsmittelkonserve zu schaffen; er behandelt dann die Frage, ob die Milchsäuregärung wirklich imstande ist, die Darmfäulnis zu hindern. Es wird auf eine Reihe von Verss. aus der Literatur hin-

gewiesen, die die Entscheidung dieser Frage anstreben und zur Verwendung der Milchsäure in der Therapie führten. Alle diese Verss. zeigten, daß es im Kampfe gegen die Fäulnisprozesse im Darme angebrachter sei, an Stelle der im Organismus leicht verbrennbaren und ausscheidbaren Milchsäure in Subst., sich lebender Milchsäurebakterien zu bedienen. Diese entwickeln sich im Darm weiter fort u. werden so ein Element der Darmflora. Da sie hier Kohlehydrate vorfinden, bilden sie Milchsäure und werden damit ein Hinderungsmittel für schädliche Gärungen. Die verschiedenen, in Milchsäuregärung befindlichen Nahrungsmittel, sowie solche, die im rohen Zustande genossen werden, wie saure Milch, Kefir, Sauerkraut, Salzgurken u. a. m., bringen große Mengen Milchsäurebazillen in den menschlichen Organismus hinein und regulieren dadurch die Darmfäulnis. Besonderen Wert legt Vf. auf die durch Milchsäurebakterien gesäuerte Milch; jedoch hält er aus verschiedenen Gründen den Kefir nicht gerade für das geeignetste Mittel, die erwähnten Wrkgg. zu erzielen.

Zu den Milchpräparaten, welche in gesäuerter Form u. aus roher Milch bereitet genossen werden, gehört das bulgarische Nahrungsmittel „*Yahourth*". Die *bakteriologische Unters. desselben*, die von MICHELSOHN u. MASSOL ausgeführt wurde, von ersterem unter der Leitung des Vfs., ließen die Ggw. von mehreren Milchsäurebakterien u. Hefen feststellen. Die Flora des Yahourth gleicht in vieler Beziehung derjenigen des ägyptischen Präparates „Leben". Wenn man gekochte Milch mit Yahourthgärungsmasse ansetzt, so erzielt man nicht die gleichen Prodd., wie bei Verwendung von roher Milch. Für die Bereitung des Yahourth eignet sich am besten die aus dem bulgarischen Originalgetränk isolierte Reinkultur des Milchsäureerregers. Dieser „*bulgarische Bacillus*" wurde ebenfalls im „Leben" gefunden. Er bringt eine sehr schnelle Milchsäuregärung hervor, besonders in gekochter Milch, u. schaltet die Entw. anderer Bakterien aus; da er aber auch die Fette angreift, verleiht er der Milch einen unangenehmen, talgigen Geschmack. Man kann diesen Mißstand beseitigen, wenn man den Bacillus zusammen mit einem anderen Milchsäurebacillus verwendet und zugleich entrahmte Milch benutzt. Vf. gibt eine Vorschrift für die Bereitung der gesäuerten Milch, die 10‰ Milchsäuregehalt besitzt. Vom Casein werden durch die Gärung 38% l. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 77—85. 24/2. Paris.) PROSKAUER.

R. K. Dons, *Über die Refraktion der Fette und Fettsäuren.* Im Gegensatz zu den Unterss. von W. LUDWIG u. H. HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 521; C. **1906**. II. 1878) weist Vf. an einer großen Zahl zweifellos echter Butterproben nach, daß die Refraktion der Fettsäuren keineswegs enger begrenzt ist, als die des Butterfettes selbst, daß vielmehr eine konstante Differenz zwischen der Refraktion des *Butterfettes* und der der entsprechenden Fettsäuren vorhanden ist. Die Schwankungen in der Refraktion des Butterfettes sind auf den verschiedenen Gehalt derselben an Glyceriden der höheren Fettsäuren zurückzuführen. Nach den Unterss. von L. T. SCHEIJ (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 169; C. **99**. II. 20) und denen des Vf. nimmt nun diese Refraktionsdifferenz von den niederen Gliedern der Fettsäuren nach den höheren zu ab, es beträgt der Unterschied in Refraktometergraden nach ZEISS bei Buttersäure 46,0°, Capronsäure 34,2°, Caprylsäure 25,9°, Caprinsäure 20,9°, Laurinsäure 17,8°, Myristinsäure 16,1°, Palmitinsäure 14,5°, Stearinsäure 13,1°, Ölsäure 13,1°. Es liegt daher kein Grund vor, anzunehmen, daß die Refraktion der unl. Fettsäuren in engeren Grenzen schwanken soll, als die des Butterfettes selbst. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 257—61. 1/3. Kopenhagen. V. STEINs Lab.) DITTRICH.

Th. Gruber, *Über die Ursache der braunroten Färbung von Hart- und Weichkäsen. Beschreibung des Erregers eines solchen Käsefehlers, Bacterium casei fusci.*

Bei Weichkäse trat infolge dieses Käsefehlers in der Nähe der Rinde eine gelbrote bis rosarote Färbung auf; bei Hartkäse war die Färbung so stark, daß derselbe durch und durch mahagonibraun war, am stärksten in den Partien unter der Rinde, von wo aus der Farbstoff nach und nach gegen die Mitte hin diffundierte. Zur bakteriologischen Unters., die zur Isolierung des Bacteriums casei fusci als Erreger führte, benutzte Vf. die Käsegelatine, wogegen andere von den gebräuchlichen Nährmedien, wie gewöhnlicher Gelatine- und Agarnährboden dabei im Stiche ließen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **17**. 761—64. Hamburg.) PROSKAUER.

A. Trillat und **Sauton**, *Über die Gegenwart von Aldehyden in den Käsen und über deren Rolle bei der Bildung des bitteren Geschmackes.* (Vgl. S. 746.) Vff. haben die Ggw. von Aldehyd in verschiedenen Käsesorten festgestellt. Gorgonzola, Roquefort, Septmoncel, Montbrison, Fourme d'Ambert und Brie enthielten pro kg 12 bis 29 mg, andere dagegen nur Spuren, während frischer Quark völlig frei von Aldehyd war. Die Aldehyde dürften demnach während des Reifens gebildet werden. Zwischen der Ggw. der Aldehyde und dem Auftreten des bitteren Geschmackes besteht, wie durch die Einw. von aldehydhaltiger Luft auf n. nicht bitteren Käse nachgewiesen werden konnte, eine direkte Beziehung. Eine Analogie in der Rolle der Aldehyde beim Altwerden der Weine und Reifen der Käse ist höchst wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 333—35. [11/2*.].) DÜSTERBEHN.

Oscar Lobeck, *Himbeerrohsäfte und Himbeermarmeladen.* Vf. untersuchte eine Anzahl selbsthergestellter *Himbeerrohsäfte* 1906er Ernte und fand als Mittel für Extrakt 4,10 (2,58—8,49), Asche 0,479 (0,302—0,651), Alkalität der Asche 3,12 (1,68 bis 4,40), Säure (Äpfelsäure) 2,03 (0,96—3,02). Im Vergleich zu den Säften von 1905, welche HEFELMANN, MAUZ u. MÜLLER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **12**. 141; C. **1906**. I. 1850) untersuchten, ist 1906 besonders die Erniedrigung der Zahlen für die Alkalität der Asche auffallend; auch die S. ist großen Schwankungen unterworfen. Als Naturprodd. sind die Himbeeren Schwankungen hinsichtlich ihrer Güte u. Zus. unterworfen; bei der Beurteilung der Himbeerrohsäfte empfiehlt Vf. daher auch folgendes zu berücksichtigen: 1. die Art der Beeren (Wald- oder Gartenbeeren), 2. den Standort u. die Bodenbeschaffenheit, 3. die Witterungsverhältnisse während des Wachstums u. der Ernte, 4. die Art des Transportes, Verpackung etc., 5. die Zeit der Verarbeitung, ob dieselbe sofort nach Einlieferung oder erst später geschah, 6. die Kenntnis des Beeren-Zuckerverhältnisses. — Es folgen sodann Analysen von Himbeermarmeladen, welche teils unter Aufsicht des Vf. hergestellt waren, sowie von einer Reihe der am häufigsten im Handel vorkommenden Fabrikaten. Die eingehende Besprechung ist im Original nachzulesen. Bemerkenswert ist es, daß ein Vergleich der ausländischen Marmeladen mit den deutschen hinsichtlich des Geschmacks und Aussehens für die ersteren wenig günstig ausfällt, da jene widerlich süß schmecken, u. ein Himbeergeschmack meist überhaupt nicht erkennbar ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 84—90. 15/3. [26/2.] Leipzig. Lab. von S. KÜTTNER u. CH. ULRICH.) DITTRICH.

Agrikulturchemie.

Frederick J. Alway u. **Guy R. McDole**, *Studien über die Böden aus dem nördlichen Teile des großen Ebenengebietes: Die Verteilung von Carbonaten in der zweiten Steppe.* HILGARD (Cal. Agr. Expt. Station, Report 1892—94, S. 100) hat gezeigt, daß eines der Charakteristica der Böden unfruchtbarer Gegenden darin besteht, daß sie im Vergleich zu feuchten Gebieten große Mengen von Calcium- und

Magnesiumcarbonaten enthalten. Vff. haben Böden der zweiten Steppe (vgl. S. 654) auf ihren Gehalt an Carbonaten untersucht u. dabei folgendes gefunden: 1. Alle Böden der zweiten Steppe sind reich mit Carbonaten versehen, und zwar enthalten die Oberböden weniger, als der entsprechende Untergrund. 2. Aus Geschieben bestehender Untergrund ist bedeutend reicher an Carbonaten, als durch Ablagerungen entstandener. 3. Die Carbonate sind hauptsächlich in den Bodenkörnern von mittlerer Größe enthalten. 4. Einem hohen Gehalt an Carbonaten entspricht ein niedriger Feuchtigkeitskoeffizient. (Amer. Chem. Journ. **37**. 275—83. März 1907. [Juli 1906.] Nebraska. Univ. Place.) ALEXANDER.

Sante de Grazia u. **U. Cerza**, *Über die Mitwirkung der Mikroorganismen bei der Ausnutzung der unlöslichen Phosphate des Bodens von seiten der höheren Pflanzen.* Die Verss. wurden mit *Hypomyceten* (*Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum* u. *P. brevicaule*) und reinem MERCKschen Tricalciumphosphat mit 40,31%. P_2O_5-Gehalt angestellt. Während dabei von dem im $Ca_3(PO_4)_2$ vorhandenen P_2O_5 bei Abwesenheit von Hypomyceten, das dargereichte P_2O_5 zu 100 gesetzt, 62,62 % ungelöst blieben, sank diese Zahl bei Aspergillus niger auf 25,53, bei Penicil. glauc. auf 34,08 und bei P. brevic. auf 21,81%. Das in Lsg. gefundene P_2O_5 betrug in % 37,14, 45,63 und 48,78, während das in den Schimmelpilzen enthaltene Anhydrid durch Differenz zu 37,33, 20,29 und 29,41% berechnet wurde. In allen Fällen war also bei Ggw. der Schimmelpilze eine gewisse Menge des Tricalciumphosphats in Lsg. gegangen. Wenn nun auch die angewandten Schimmelpilze nur einen geringen Teil der im gewöhnlichen Ackerboden sich findenden Mikroorganismen ausmachen, so geht doch aus den Verss. der Vff. hervor, daß beim Studium des Prozesses der Ausnutzung der unl. Phosphate des Bodens von seiten der höheren Pflanzen der Einfluß der niederen Organismen in Betracht gezogen werden muß. Denn durch diese werden die wss., im Boden zirkulierenden Lsgg. an dem den unl. Phosphaten entzogenen P bereichert, und der von diesen Mikroorganismen absorbierte P findet sich in den Schalen dieser letzteren in von den höheren Pflanzen mehr oder weniger leicht assimilierbarer Form. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 6—17. Jan. [1905.] 1907. Rom. Agric.-chem. Station.) ROTH-Cöthen.

K. Andrlík, *Über schädlichen Stickstoff in der Rübe.* In Verfolg früherer Arbeiten (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **29**. 513; **30**. 519; C. **1905**. II. 418; **1906**. I. 1580) teilt Vf. mit, daß Regenmangel und abnorme Trockenheit die Anhäufung schädlichen Stickstoffs in der Wurzel am intensivsten beeinflussen. Einseitige Stickstoffdüngung erhöht die Menge des schädlichen N in der Wurzel. Durch Kali und Superphosphatbeigaben läßt sich die Wrkg. einer kräftigen Salpeterdüngung teilweise paralysieren. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31**. 277—84. Febr. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) BRAHM.

Franz Prylewski, *Untersuchungen über die Labung der Milch und Fütterungsversuche mit Kälbern.* Es wurde zu ermitteln gesucht, ob durch Zusatz von NaCl, $CaCl_2$, Ca-, Na- und K-Phosphaten, bezw. -Citrat, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaCO_3$, CO_2, sauren Molken, verd. HCl oder Reinkulturen von Bacterium lactis acidi, einzeln oder im Gemisch von zweien oder dreien, die Labungsfähigkeit gekochter Milch wiederherzustellen ist. Im Anschluß hieran wurden Fütterungsverss. in der Weise ausgeführt, daß Kälber mit gekochter Milch unter Zusatz von Tricalciumphosphat, bezw. Dicalciumphosphat, u. andererseits mit roher Milch unter geringem Formalinzusatz aufgezogen wurden. Aus den Ergebnissen dieser Verss., die im einzelnen nicht wiedergegeben werden können, geht hervor, daß es verschiedene Salze gibt, welche die Labungsfähigkeit gekochter Milch wiederherstellen können (besonders

gut wirkten die Ca-Phosphate und ein Gemenge von NaCl u. $CaCl_2$), und daß die Annahme, die Kälber gedeihen bei Verabreichung gekochter Milch weniger gut als bei Fütterung mit roher Milch, bei diesen Verss. durchaus nicht zutrifft. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 81—113. März. Kleinhof-Tapiau. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiw.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

N. Beljajew, *Über den thermoluminescierenden Kalkstein von Wisimo-Utka.* Der Kalkstein zeigt beim Erhitzen deutliche Thermoluminescenz. Das Leuchten beginnt bei 160—180° und dauert $^1/_2$—1 Stunde, ja manchmal noch länger; dabei wird es allmählich schwächer. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Lichtausstrahlung zu und erreicht bei 200—220° ihr Maximum. Bei wiederholtem Erhitzen zeigt der Kalkstein immer wieder die der jeweiligen Temperatur entsprechende Leuchtintensität, wenn 300° nicht überschritten werden; ist das der Fall, so hört das Leuchten auf u. tritt nicht wieder beim erneuten Erwärmen auf. Die Leuchtdauer nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. — Die Farbe des überhitzten Minerals (auf 300°) unterscheidet sich von derjenigen der nicht überhitzten Proben kaum. Ebensowenig verändert der Kalkstein bei wiederholtem Erhitzen auf Temperaturen unterhalb 280° seine Farbe. Diese Angaben beziehen sich zum Teil auch auf Proben von verschiedener äußerer Form; zu bemerken ist jedoch, daß mit Abnahme der Korngröße auch eine Verringerung der Leuchtdauer unter sonst gleichen Verhältnissen eintritt.

Eine Veränderung der Eigenschaften des Minerals tritt nicht ein, wenn man es auf —160 bis —180° längere Zeit abkühlt; das Leuchten beginnt, wie früher, ebenfalls bei +160 bis 180°. — Die Einw. der Radiumstrahlen erneuert die Leuchtfähigkeit des einmal überhitzten Materials nicht. Eine Verringerung der Leuchtkraft des Kalksteins ist im Laufe von 4 Jahren nicht eingetreten.

Die quantitative Analyse ergab im Durchschnitt etwa 99% $CaCO_3$, bis zu 0,7% $MnCO_3$ und bis zu 0,3% $FeCO_3$; der Gehalt der beiden Beimengungen variiert stark in verschiedenen Stücken des Minerals. Einige Proben enthalten bis zu $^1/_2$% SiO_2 und Spuren von H_2S. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1240—43. 23/3.) LUTZ.

A. Karpinsky, *Brucit vom Kaukasus.* Das als Asbest seit langem bekannte Mineral von Lyssogorsk ist Brucit u. bildet eine Schicht in schieferigem Serpentin, wobei die Fasern parallel den Salbändern liegen. Die Fasern sind zweiachsig und optisch positiv (Anomalien oder neues Mineral?). Zus.: 63,0 MgO, 6,3 FeO, 29,8 H_2O, 0,2 Fe_2O_3, 0,4 MnO, 0,5 SiO_2. (Verh. K. Russ. Min. Ges. **42**. 21—23; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 70. 15/3.; Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

G. Tschernik, *Über die chemische Zusammensetzung von zusammen vorkommendem Monazit und Xenotim.* In fleischrotem, wahrscheinlich aus Idaho stammendem Gestein saßen außer großen Zirkonen kleine Krystalle von verschiedener Farbe u. Form, die nach 6 Analysen teils dem Monazit, teils dem Xenotim angehören. Wiedergegeben sei die Analyse besonders reinen, weingelben Monazits:

P_2O_5	Ce_2O_3	Y_2O_3	ThO_2	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O	Summe	D.
28,18	65,29	2,52	2,52	1,18	Sp.	0,18	99,87	5,165.

(Verh. K. Russ. Mineral. Ges. **42**. 9—30; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 68—69. 15/3.; Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

G. **Tschernik**, *Resultate der Analyse einer amerikanischen Varietät des Yttrocerits und des mit ihm zusammengefundenen Topas.* Auf einer Topasstufe aus Colorado (hellfleischroter Kalifeldspat, grünlichweißer Oligoklas, Muskovit u. Quarz) saß ein noch Flächen zeigender Krystall von violettblauer Farbe, muscheligem Bruch, Glasglanz, Härte 4—5, D. 4,307. Nach Analyse 1 ist es ein Yttrocerit, der aber von dem von Falun u. West-Cañon ziemlich abweicht u. vom Vf. die Formel $CeF_6 + 2Y_2F_6 + 9CaF_2 + 2H_2O$ oder $[CeF_6 + H_2O] + [2Y_2F_6 + H_2O] + 9CaF_2$ erhält. Die weingelben, durchsichtigen Topas mit D. 3,57 haben Zus. 2:

	Ce_2O_3	Y_2O_3	CaO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	F	H_2O	Summe	ab O = 2F	Summe
1.	18,19	29,36	27,61	Sp.	—	Sp.	37,69	1,96	114,81	15,78	99,03
2.	—	—	0,08	32,69	0,13	55,36	20,43	—	108,69	8,55	100,14.

(Verh. K. Russ. Min. Ges. **42**. 51—67; Z. f. Krystallogr. **43**. 69. 15/3.; Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

J. H. L. **Vogt**, *Die Silicatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung.* II. *Über die Schmelzpunkterniedrigung der Silicatschmelzlösungen.* Aus den Unterss. des Vfs. geht die Gültigkeit folgender Gesetze für die Silicatschmelzen hervor: Die B. und Ausscheidungsfolge der Mineralien in einer aus 2 unabhängigen Komponenten bestehenden Lsg. hängt von der Zus. dieser in bezug auf die des Eutektikums ab. Es gelten folgende allgemeine Gesetze: VAN'T HOFFs der molekularen F.-Erniedrigung, der Übersättigung u. der festen Lsgg., OSTWALDs der Entstehung labiler Verbb. als erste Ausscheidungen, NERNSTs der Löslichkeitserniedrigung durch gemeinschaftliches Ion, BAKHUIS ROOZEBOOMs der Erstarrungstypen von Mischkrystallen, NERNSTs vom heterogenen Gleichgewicht zweier fl. Phasen, ARRHENIUS' der elektrolytischen Dissoziation. Die Silicatschmelzen sind also krystalloide, gegenseitige Lsgg. der bei genügender Abkühlung auskrystallisierenden stöchiometrischen Verbb. Alle fl. Silicate sind unbegrenzt ineinander l., und zwischen den in die Lsg. gehenden Verbb. herrscht ein Gleichgewichtszustand. Die Rolle der agents minéralisateurs ist noch nicht klargestellt; da sie häufig als integrierender Bestandteil an der Mineralzus. teilnehmen (Bor im Turmalin, F im Topas), will Vf. ihre Wirkung als Katalysatoren (nach MOROZEWICZ) höchstens auf Ausnahmefälle beschränkt wissen. Ebenso sind die physikalisch-chemischen Ursachen der magmatischen Differentiation, die wegen gleichzeitiger und gleichgerichteter Wanderung von Anion und Kation kein elektrolytischer Vorgang sein kann, noch dunkel. Über den Einfluß des Druckes vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1904**. 49—50; C. **1904**. I. 1632. (Videnskabs-Selskabets Skrifter. I. math.-naturv. Klasse **1904**. Nr. 1; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 94—101. 15/3. Ref. STEINMETZ.) ETZOLD.

L. **Jaczewski**, *Granat und Magnetit aus Daschkesan im Kaukasus.* Auf Granatfels saßen wohl ausgebildete Granate und Magnetite. Erstere von wechselnder Zus. (die beiden Analysen) werden als isomorphe Mischungen verschiedener Granattypen aufgefaßt, haben D^{17}. 3,744 und TiO_2 (separat bestimmt) 0,03—0,06.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	Summe
36,43	9,84	18,25	2,27	1,71	31,51	100,01
37,11	9,46	17,82	1,80	1,82	32,01	100,02

(Verh. K. Russ. Min. Ges. **42**. 75—84; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 69—70. 15/3. Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

J. E. **Strandmark**, *Beiträge zur Kenntnis des Celsians und anderer Barytfeldspäte.* SJÖGREN schloß (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **17**. 578; C. **1897**. II.

602) nach Spaltwinkeln etc. beim Celsian auf das trikline System. Vf. fand denselben in einer Mangangrube bei Jakobsberg als Kontaktmineral in Dolomit neben einem Trappgang mit Schefferit, braunem Granat und Manganophyll. D. 3,384. Analyse 1. Monoklin, 0,657 : 1 : 0,554, $\beta = 115^\circ 2'$. Orthoklashabitus, Zwillinge häufig. — 2. Barytkalifeldspäte. Von Adular (Ad) bis Celsian (Cels) besteht wahrscheinlich eine vollständige Reihe homogener Mischkrystalle, an denen jedoch nur die mit über 16,4 BaO bekannt sind. Vf. schlägt vor, die Reihe Ad_6Cels_1—Ad_2Cels_1 *Hyalophan*, die Reihe Ad—Ad_6Cels_1 aber *barythaltige Kalifeldspäte* zu nennen. Von letzteren ergaben einige aus dem Binnenthal bei D. 2,593 im Mittel die Zus. 2. — Die Hyalophane wurden genauer untersucht und der Zusammenhang zwischen D. und optischen Verhältnissen (s. Original u. Ztschr. f. Krystallogr.) geprüft. Ein Krystall mit D. 2,756 hatte die Zus. 3, war demnach $Ad_{61}Ab_{14}Cels_{24}An_1$. Die Achsenverhältnisse sind: Adular 0,6585 : 1 : 0,5554, $\beta = 116^\circ 3'$; Hyalophan 0,6584 : 1 : 0,5523, $\beta = 115^\circ 44'$; Celsian 0,657 : 1 : 0,554, $\beta = 115^\circ 2'$. Molekularvolumina: Ad 109,3, Cels 111,2, Ab 100,4, An 101,2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	BaO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	F	ab O = F_2
1.	33,23	27,40	0,32	0,24	36,45	0,39	0,13	0,22	0,77	1,02	0,12	0,05
2.	63,00	18,84	—	—	1,84	0,15	0,08	13,44	1,69	0,47	—	—
3.	(57,0)[1]	20,9	—	—	12,4	0,2	Sp.	9,9	1,05	0,5	—	—

[1]) Aus den Basen berechnet.

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **25**. 289—319; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 89 bis 92. 15/3. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

E. von Fedorow, *Bemerkung über die Nephelinlager am Weißen Meer.* In einer frühen Arbeit (Gorny Journal, **1904**) hat der Vf. die bedeutenden Nephelinlager beschrieben, welche sich auf der TURJINschen Halbinsel (im mittleren Teil des Südufers der Halbinsel Kola belegen) befindet. Das gereinigte Material hat die D. 2,914. Die chemische Analyse (A. KUPFFER) ergab folgende Resultate in zwei Proben:

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CaO	MgO	Cl	Pleonast	Fe_2O_3	Glühverl.
I.	39,72	33,77	15,62	6,89	1,27	1,73	0,12	0,17	0,55	0,80	—
II.	39,53	33,26	15,76	6,82	1,48	1,32	0,22	—	0,34	1,12	0,34

Die Ggw. von P_2O_5 weist auf eine Beimengung von Apatit. Zieht man diese Tatsache in Betracht, so erhält man für den Nephelin an Stelle der komplizierten gebräuchlichen Formel die einfache: $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (K,Na)_2O$. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [5] **23**. 149—52. 10/3. 1906. [3/9. 1905.] St. Petersburg.) LUTZ.

W. Smirnow, *Notiz über Glaukonit aus der Umgebung von Grodno.* Das Mineral stammt aus unteroligocänen Sandsteinen, die Analyse ist quarzfrei (6,5 %) berechnet. 48,70 SiO_2, 12,87 Al_2O_3, 16,08 Fe_2O_3, 2,25 FeO, 1,12 CaO, 1,85 MgO, 5,28 K_2O, 2,40 Na_2O, 9,90 Glühverlust. (Annuaire Géolog. et Min. Russie **7**. 246 bis 247; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 77. 15/3. Ref. WOROBJEW.) ETZOLD.

F. Loewinson-Lessing und **S. Shemtschushny**, *Porphyrartige Struktur und Eutektik.* Unter der Bezeichnung „porphyrartiger Strukturen" werden in der Petrographie alle diejenigen Strukturen zusammengefaßt, die sich von den rein glasigen durch Anwesenheit größerer eingesprengter Krystalle unterscheiden. Die Entstehung dieser Strukturen wird gewöhnlich zwei Krystallisationsprozessen zugeschrieben, nämlich der intratellurischen Ausscheidung der „Einsprenglinge" aus

dem feuerflüssigen Magma vor der Eruption u. der darauffolgenden Krystallisation der Grundmasse nach der Eruption.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung führen Vff. an, daß porphyrartige Strukturen auch bei metallischen Legierungen sehr oft beobachtet werden. Sie kommen dadurch zustande, daß die Komponente der Legierung, welche im Verhältnis zu dem eutektischen Gemisch im Überschuß vorhanden ist, bei langsamer Abkühlung große Krystalle absetzt, die in dem eutektischen Gemenge eingebettet sind. Demnach sollen auch die porphyrischen, wenigstens die „granitoporphyrischen" Strukturen der Gesteine ebenfalls das Resultat einer einzigen Krystallisation darstellen. Die in Eruptivgesteinen granitoporphyrischer Struktur auftretenden „Einsprenglinge" werden meistenteils von derjenigen Komponente gebildet, welche, im Vergleich zu der die Grundmasse des Gesteins bildenden Eutektik, im Überschuß vorhanden ist. Die verhältnismäßig großen Dimensionen der Einsprenglinge, sowie die recht grobkörnige Struktur der Grundmasse sollen durch die bedeutend langsamere Abkühlung der Eruptivgesteine bedingt sein.

Dieser Vers., die Lehre von der Eutektik auf die Struktur der Eruptivgesteine auszudehnen, wird von Vff. an der Hand mikrophotographischer Aufnahmen der Strukturen von Schmelzen folgender Salpaare erläutert: AgCl + KCl, KNO_3 + $TlNO_3$, $NaNO_3$ + $TlNO_3$, KNO_3 + $PbNO_3$ u $BaCl_2$ + NaCl. (Verhandl. Russ. K. Mineral. Ges. **44**. 243—56. 20/3. 1907. [März 1906.] Petersburg. Polytechnik. Sep. v. Vff.) v. ZAWIDZKI.

J. H. L. Vogt, *Über anchieutektische und anchimonomineralische Eruptivgesteine.* Der Satz einer Abhandlung aus dem Jahre 1893 (Ztschr. f. prakt. Geologie **1**. 277), daß sich beim theoretischen Maximalverlauf der magmatischen Spaltung jeder Bestandteil zum Schlusse rein für sich separieren muß, kommt der Wahrheit so weit nahe, daß den einen Magmapol ein Mineral in überwiegender Menge, den andern ein eutektisches Gemenge bildet. Daher schlägt Vf. die Bezeichnungen anchimonomineralisch u. anchieutektisch für derartige Gesteine vor, worin das Präfix die Annäherung an die Idealzus. andeutet. BRÖGGER u. TEALL haben schon gezeigt, daß bei der magmatischen Spaltung diejenige Komponente wandert, welche bei eintretender Abkühlung zuerst auskrystallisieren würde. Aus diesem Parallelismus von Differentiations- und Ausscheidungsfolge leitet Vf. schematisch die Differentiation ganz analog wie die Ausscheidungsfolge ab, indem aus einem Magma von 2 Komponenten sich die höher schmelzende so lange abtrennt, bis ein eutektisches Gemenge entsteht, welches nun den andern Magmapol bildet. In ähnlicher Weise wird bei einer Schmelze von Mischkrystallen eine magmatische Spaltung eintreten, welche zu denselben Prodd. im Schmelzfluß führt, wie sie nach ROOZEBOOMs Typen für die Zus. der Mischkrystalle abgeleitet werden können. Diese theoretischen Gesichtspunkte werden an einigen petrographischen Beispielen als richtig nachgewiesen. Anchimonomineralische Gesteine sind: Anorthosit, Olivinfels, Bronzitfels, Hypersthenfels, Diallagfels, Amphibolfels. Zu den anchieutektischen gehören Granite mit den zugehörigen diaschisten Gang- und Deckengesteinen Quarzporphyr, Quarzkeratophyr, Rhyolith, Dacit, Obsidian etc. (Norsk Geologisk Tidsskrift **1**. Nr. 2. 1905; Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 101—2. 15/3. Ref. STEINMETZ.) ETZOLD.

K. Charitschkow, *Über den anorganischen Stickstoff in der Naphtha.* Als Argument für den tierischen *Ursprung der Naphtha* wird gewöhnlich ihr Stickstoffgehalt angeführt. Nimmt man aber den anorganischen Ursprung der Naphtha an (nach MENDELEJEW), so muß an ihrer B. ebenfalls der N teilnehmen, das Prod. also Stickstoffverbb. enthalten. Der Vf. sucht diese Voraussetzung zu beweisen, indem er zeigt, daß die nach SABATIER u. SENDERENS in Ggw. von N dargestellte

künstliche Naphtha stickstoffhaltige Prodd. aufweist. — Die Stickstoffverbb. der Naphtha werden durch W. ausgelaugt und erscheinen oft in weiter Entfernung von ihr. So fand der Vf. im h. artesischen W., das einem tiefen Bohrloch des Naphthagebietes von Grosny entstammt, Methylamin, während das die Naphtha begleitende W. aus derselben Gegend nur noch geringe Mengen stickstoffhaltiger Verbb. enthält. Infolge derartiger Auslaugeprozesse kann es vorkommen, daß ursprünglich stickstoffreiche Naphtha den größten Teil des N verliert. Das in Mineralwässern häufig aufgefundene Mono- und Dimethylamin ist also nichts anderes als der einfachste Typus einer Stickstoffnaphtha.

Die Weltkörper enthalten KW-stoffe (Naphtha), welche wohl in derselben Weise entstanden sind, wie auf unserer Erde, ebenso die Meteorite. Die stickstoffhaltigen Bestandteile dieser Naphtha verbreiten sich, infolge ihrer Leichtlöslichkeit u. Beweglichkeit, durch den ganzen Weltenraum und kommen in den meteorischen Wassern auch auf die Erde. So fand der Vf. in einem Regenwasser, des in der meteorologischen Station der Wladikawkaser Eisenbahn gesammelt worden war, *Dimethylamin*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1275—77. 23/3. [8/10. 1906.] Lab. d. Wladikawkaser Eisenb.) Lutz.

C. Engler u. **H. Sieveking**, *Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente.* Die bereits früher referierten Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 714; C. **1905**. II. 1571) werden ausführlich beschrieben und die Resultate einiger Unterss. aus italienischen Quellen mitgeteilt. Hervorzuheben ist, daß die Radioaktivitäten von Schlamm u. W. keinen Zusammenhang zu haben brauchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 1—25. 12/3. [26/1.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) Sackur.

Analytische Chemie.

D. Dobrosserdow, *Über eine Verbesserung des Bunsenschen Apparates zur jodometrischen Chlorbestimmung.* Um bei der Einw. von starker HCl auf O-haltige Stoffe, z. B. auf Al-Chlorat, behufs Best. des Chlors durch Dest. und Auffangen in KJ-Lsg. Gasverluste zu vermeiden, läßt Vf. das Gasableitungsrohr eine kurze Strecke horizontal gehen und erweitert es daselbst zu einer Kugel, welche die erforderliche Menge HCl bequem in ihrer unteren Hälfte zu fassen vermag. Ist sie gefüllt, so wird das Rohr vorsichtig, so daß nichts ausfließt, um seine Achse gedreht u. dann einerseits mittels Schliffes auf das Zersetzungskölbchen (Inhalt 10—15 ccm) aufgesetzt, andererseits in die als Vorlage dienende Absorptionsretorte eingeführt. Durch entsprechendes Neigen des App. fließt die HCl in das Kölbchen, worauf die Chlorentw. beginnt und ohne Verlust durchgeführt werden kann. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 150—51. 15/3. Kasan. Anorg. Lab. d. Univ.) Hahn.

Gebhardt, *Gasanalysator.* Der App. dient zur *Best. des O in Feuerungsgasen.* Er besteht aus einer Meßbürette, einem mit Phosphor beschickten Absorptionsgefäß und einer mit einer Gummipumpe verbundenen Niveauflasche. Mittels der Pumpe wird der App. mit dem Probegas angefüllt, das nach dem Absperren einer bestimmten Menge in der Bürette in bekannter Weise analysiert wird. Die ganze Vorrichtung ist in einem tragbaren Holzrahmen untergebracht. Der App. wird von A. Primavesi, Magdeburg, hergestellt. (Chem.-Ztg. **31**. 283. 16/3.) Franz.

I. K. Phelps und **J. L. Hubbard**, *Die Benutzung von Bernsteinsäure als Ursubstanz in der Alkali- und Acidimetrie.* Die Vff. benutzen zunächst als Ursubstanz gravimetrisch analysierte $^1/_{10}$-n. HCl (W. A. Roth, Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 716;

C. **1904**. II. 61), mit der sie die zur Titration der Bernsteinsäure benutzte Ammoniaklsg. einstellen. Die Bernsteinsäure wird auf vier verschiedene Arten hergestellt: Hydrolyse des reinen Esters, Hydratation des reinen Anhydrids, Umkrystallisieren der Handelsware aus h. W. ohne und mit Zusatz von HNO_3. Nach der ersten Methode schmilzt die S., nachdem sie an der Luft und über H_2SO_4 zur Konstanz getrocknet ist, bei 182,3° (Kochen von 20 ccm Ester, 200 ccm W., 3 Tropfen HNO_3 3—4 Stdn. lang.) S. aus dem Anhydrid schmilzt trocken bei 182,8°, ohne HNO_3 aus dem Handelsprod. umkrystallisierte bei 181,7°; mit HNO_3 umkrystallisierte bei 182,3°. Die Vff. titrieren 0,2 g Bernsteinsäure mit Cochenille als Indicator.

Das absolut richtige Verhältnis zwischen HCl und Bernsteinsäure wird mit der aus dem Ester dargestellten S. erhalten, mit der aus dem Handelsprod. umkrystallisierten S. erhält man konstant 0,2—0,3% zu wenig. Will man so dargestellte S. benutzen, so empfiehlt es sich, aus schwach salpetersaurer Lsg. umzukrystallisieren. Trocknen an der Luft genügt stets, doch bildet sich auch beim Trocknen über H_2SO_4 kein Anhydrid. Für Alkali- u. Acidimetrie ist Bernsteinsäure ebenso sichere Ursubstanz wie gravimetrisch eingestellte HCl. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 211—13. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Hinterskirch, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds.* Zur S-Best. in Ichthyolpräparaten nach CARIUS genügt bei Anwendung von 0,3 g Substanz gewöhnlich einstündiges Erhitzen auf 300° nicht, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen; es mußte deshalb das Rohr, nachdem der Überdruck durch Öffnen beseitigt war, nochmals mehrere Stunden am anderen Tage erhitzt werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, versuchte Vf., die organische Substanz nach dem Vorschlage von EDINGER (Ztschr. f. anal. Ch. **34**. 362; C. **95**. II. 505) mittels Na_2O_2 zu zerstören. Zur Beseitigung des aus dem Leuchtgase stammenden Schwefels verwendete er an Stelle eines Gasbrenners einen BARTHELschen Spiritusbrenner „Pallad“. Bei Benutzung von reinem Na_2O_2 traten gewöhnlich heftige Explosionen und daher S-Verluste ein, erst als dasselbe mit Kaliumcarbonat gemischt wurde, gelang es, wenn auch nach vielen Versuchen, stimmende Resultate zu erhalten; besonders durfte der Zusatz von K_2CO_3 nur so groß sein, daß immerhin eine sofortige explosionsartige Oxydation stattfand, während bei größerem K_2CO_3-Zusatz beim Erhitzen ein Teil des Ichthyols wegdestillierte, bevor das Na_2O_2 imstande war, den Schwefel zu binden. Zur Ausführung einer Best. verfuhr Vf. folgendermaßen: 0,4—0,5 g der Substanz werden in einen Nickeltiegel von 4 cm Höhe und 4 cm Durchmesser gegeben, hierzu ein Gemisch von 4—4,5 g frischem Na_2O_2 und genau 3 g trockenem K_2CO_3, anfangs in kleinen Portionen, hinzugefügt und alles mit einem dicken Platindraht umgerührt, darüber noch etwas der Mischung geschüttet und sodann der Deckel nur lose aufgelegt. Wenn die erste Einw. vorüber ist, setzt man den Tiegel auf eine durchlochte Asbestplatte und erhitzt ihn dort in einer Entfernung von 12—15 cm mit einer 4 cm hohen Spirituslampe etwa 15—20 Minuten, bis die Masse im Tiegel fest geworden ist. Nun senkt man den Tiegel, bis dieser die Flamme berührt, wodurch binnen kurzem eine meist noch recht heftige Rk. eintritt, und die Masse, auch wenn die Spiritusflamme entfernt wird, flüssig wird. Wenn die Rk. vorüber ist, erhitzt man den Tiegel noch $1^1/_2$—2 Std. über einem BARTHELschen Brenner allmählich immer stärker. Den erkalteten Tiegel laugt man in warmem W. aus, fügt zur Lsg. Bromwasser im Überschuß hinzu zur Oxydation der noch vorhandenen Sulfidverbb., erwärmt ihn $^1/_2$—1 Stunde und spült sodann erst Tiegel etc. gut ab. Um ein Durchlaufen des fein verteilten NiO beim Filtrieren zu verhüten, gibt man eine Messerspitze Magnesiumoxyd hinzu und dampft das klare Filtrat nach Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Im Filtrat von der SiO_2

wird die Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmt. — Sämtliche Filtrate müssen klar u. farblos aussehen, was nur bei genauer Innehaltung der angegebenen Mengenverhältnisse möglich ist, da sonst leicht unzersetztes Ichthyol die Lsgg. gelb färbt. Stark wasserhaltige Ichthyolpräparate müssen vorher getrocknet werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen stimmen gut mit denen nach CARIUS überein. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 241—46. April 1906. [Juni 1906.] Dresden. Chem. Unters.-Anst. der Stadt.) DITTRICH.

Ad. Jouve, *Bestimmungen des Siliciums in den Ferrosiliciumverbindungen und den Metallsiliciden* nimmt Vf. nach folgender Arbeitsweise vor: Je nach dem Gehalt an Si 0,2—0,5 g auf Nr. 200 fein gepulvertes Material werden genau abgewogen und in kleinen Mengen, bei hohem Si-Gehalt mit 2—3-mal soviel geschmolzenem und gepulvertem KNO_3 gemischt, in einem Nickeltiegel gebracht, in dem 15 g NaOH oder KOH mit 2 g reinem KNO_3 bis zur beginnenden Zers. des KNO_3 auf dunkle Rotglut erhitzt worden u. erkaltet waren. Nun erhitzt man den bedeckten Tiegel von neuem, anfangs vorsichtig, dann stärker auf dunkle Rotglut, bis keine Gasentw. mehr zu beobachten ist, u. noch einige Minuten darüber. Die erkaltete M. nimmt man mit sd. W. auf, fügt langsam HNO_3 hinzu bis zur deutlich sauren Rk., verdampft auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Hautbildung, löst das Häutchen mit ein paar Tropfen W. wieder auf, versetzt die Lsg. mit der gleichen Menge $HNO_3 \cdot 4aq.$ und verdampft von neuem erst auf dem Wasser-, dann mit darübergestelltem Trichter auf dem Sandbad, aber immer so, daß HNO_3 gegenwärtig ist, und die Temperatur dadurch bei 130° gehalten wird. Wenn auf diese Weise das Si gebildet ist, nimmt man mit W. auf, setzt etwas HCl zu, filtriert, wäscht, trocknet, glüht u. wägt den Rückstand. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 85—87. 24/2. Paris. Lab. d'analyses et de recherches de l'École Polytechnique.) LEIMBACH.

H. Baubigny, *Bemerkungen zu den analytischen Eigenschaften des Bariums und Strontiums.* Vf. berichtigt zunächst einige Ungenauigkeiten, welche CARON u. RAQUET (S. 507) in dem kritischen Teil ihrer Arbeit bei der Wiedergabe der Arbeiten des Verfassers unterlaufen waren. Er stellt sodann fest, daß das *Bariumchromat* in Essigsäure keineswegs unl. ist, so daß man aus einer Bariumacetatlsg. das Ba durch Kaliumdichromat nicht völlig ausfällen kann, wenn die Lsg. freie Essigsäure enthält. Wenn dieser Einfluß der freien Essigsäure auf die Löslichkeit des Bariumchromats durch einen Zusatz von Alkaliacetat auch korrigiert wird, so ist ein großer Überschuß an freier Essigsäure dennoch stets zu vermeiden, weil in solchem Falle erst durch einen Zusatz größerer Mengen von Alkaliacetat eine nahezu vollständige Fällung erzielt werden kann. Die von CARON u. RIQUET angegebene Arbeitsweise ist nach Ansicht des Vfs. für eine vollständige Ausfällung des Ba wenig günstig, zumal Angaben über das Volumen der Fl. u. deren Gehalt an freier Essigsäure fehlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 55—61. 5/2.) DÜSTERB.

Gino Gallo, *Analyse von Eisenprodukten mit hohem Chromgehalt.* Während Chromeisen mit 0,2—4% Cr leicht von SS. angegriffen und daher auch leicht analysiert werden kann, stößt man bei der Analyse chromreicherer Eisenprodd. auf Schwierigkeiten. Bei den vorgeschlagenen Methoden (vgl. DINGLERS Polytechn. Journ. **275**. 91; **1891**. 163; Stahl u. Eisen **1893**. 393) ist eine sehr feine Pulverisierung und Siebung der Probe erforderlich, ferner muß man zwei- oder mehrmals schmelzen, wobei die meist nötigen Platintiegel mehr oder weniger stark angegriffen werden. Auch erfordern die bisherigen Methoden viel Zeit und bedingen manchmal Verluste. Vf. empfiehlt, folgendermaßen zu arbeiten: Eine 15%ig., mit KOH leicht alkal. gemachte KCl-Lsg. wird bei 80—85° der Elektrolyse unterworfen,

unter Anwendung eines Platindrahts als negativem und des betreffenden Metalls als positivem Pol. Letzteres zers. sich vollständig, und das ganze Eisen fällt als Ferrihydrat nieder, während das Chrom als Chromat in Lsg. bleibt. Dabei treten folgende Rkk. ein. Am positiven Pol wirkt das Chlorion bei Freiwerden folgendermaßen:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3; \quad FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl;$$
$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3; \quad CrCl_3 + 3KOH = 3KCl + Cr(OH)_3;$$
$$Cr(OH)_3 + 3KOH = Cr(OK)_3 + 3H_2O;$$
$$2Cr(OK)_3 + 3Cl_2 + 4KOH = 6KCl + 2H_2O + 2K_2CrO_4.$$

Falls noch Mn und Ni zugegen sind, reagieren diese noch in folgender Weise:

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2; \quad MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl;$$
$$Mn(OH)_2 + 2KOH + Cl_2 = 2KCl + H_2O + MnO(OH)_2;$$
$$Ni + Cl_2 = NiCl_2; \quad NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2KCl;$$
$$3Ni(OH)_2 + 2KOH + Cl_2 = 2Ni(OH)_3 + 2KCl.$$

Am negativen Pol reagiert das freiwerdende K-Ion mit W. unter Freiwerden von H, der auf das sich bildende Chromat reduzierend wirken könnte, weshalb man zweckmäßig den aus einem spiralförmig gewundenen Platindraht gebildeten negativen Pol in einen porösen Pukalschen Porzellanzylinder bringt. Falls das zu untersuchende Metall in Form eines kompakten Stäbchens vorliegt, bringt man es einfach in die Lsg. mittels eines Platindrahtes; handelt es sich dagegen um Metallspäne oder Körner, so benutzt der Vf. den in der Fig. 43 abgebildeten App. Das abgewogene Metall kommt in die Verbreiterung der U-Röhre, wird mit einer Scheibe von durchlöchertem Porzellan bedeckt, die mittels eines Glasstäbchens beschwert wird. Auf je $^1/_{10}$ g des Metalls sind 50 ccm der KCl-Lsg. erforderlich, u. auf je 100 ccm der Lsg. gibt man etwa 2 ccm einer $20^0/_0$ig. KOH-Lsg. Man erwärmt auf 80° und bringt mit einem elektrischen Strom von 0,5 Amp. und einer Potentialdifferenz von 8—10 Volt in 4 Stdn. 1 g Metall in Lsg. Nach beendeter Rk. überzeugt man sich noch, ob der etwaige schwarze Rückstand mit neuer KCl-Lsg. bei der Elektrolyse einen Nd. gibt oder nur aus C besteht. Nd. mit Lsg. wird sodann zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Vol. gebracht. Die Best. des Cr kann dann entweder gewichtsanalytisch durch Fällung desselben als Hydrat mittels $(NH_4)_2S$ nach vorheriger Reduktion mit H_2O_2 oder volumetrisch durch Reduktion der salzsauren Lsg. des Alkalichromats mit KJ unter Ermittlung der äquivalenten Menge des freigemachten Jods geschehen. Oder schließlich kann man auch nach Giorgis (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 1. II. [1892]) mit H_2O_2 oder SO_2, wie bei der gewichtsanalytischen Methode reduzieren, den Niederschlag in sehr wenig H_2SO_4 lösen und dann das Cr in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydieren bis zum Auftreten der Goldfärbung des Chromats. Im Niederschlag wird das Eisen und etwa vorhandenes Ni und Mn in der üblichen Weise getrennt; ersteres kann auch noch elektrolytisch vom Eisen geschieden werden, indem man den in wenig H_2SO_4 gel. Nd. nach Zusatz von 6—8 g $(NH_4)_2SO_4$ u. etwas überschüssigem NH_3 der Elektrolyse mit einem Strom von 0,4—0,8 Amp. unterwirft. Besonders wertvoll aber ist, daß bei der Methode des Vfs. auch gleichzeitig S und P bestimmt werden können. Ein Teil der Lsg. wird nach Fällung des Cr mit HCl stark angesäuert, mit A. versetzt, gekocht, mit überschüssigem NH_3 gefällt, wieder gekocht, filtriert und im Filtrat mit $BaCl_2$ die Schwefelsäure bestimmt. Der P enthaltende Nd. des Ferri-

Fig. 43.

hydrats wird in HCl gel., zur Trockne verdampft, mit W. und HCl aufgenommen, filtriert, mit NH_3 gefällt, gut ausgewaschen, in möglichst wenig verd. sd. HNO_3 gel. und dann die Phosphorsäure in üblicher Weise gefällt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 58—67. 6/1. Rom. Lab. f. angew. Chem. der Scuola per gli Ingeg.) ROTH-Cöthen.

Gabriel Bertrand und **M. Javillier**, *Über eine außerordentlich feine Methode zur Fällung des Zinks.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 63—66. 5/2 — C. 1907. I. 424.) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Analyse der Zinkmineralien.* (Vergl. S. 843.) Vf. beschreibt den Gang zur Trennung und Best. der in Säuren völlig l. Elemente, mit Ausschluß der Best. des S und der Trennung der gelatinösen SiO_2 vom Quarz und den unl. Silicaten. In Ggw. wesentlicher Mengen von F oder P ist der Gang nicht brauchbar. — Der durch H_2S in h., salzsaurer Lsg. erzeugte Nd. wird durch Natriumsulfid erschöpft, die Lsg. mit verd. HCl angesäuert, der Nd. mit W., A. u. einem Gemisch aus gleichen Teilen A., Ä. u. CS_2 gewaschen u. getrocknet. Den Rückstand behandelt man im bedeckten Tiegel mit HNO_3 von 40° Bé., nimmt die M. in W. und den unl. Teil in h. Königswasser auf, versetzt die Gesamtlsg. mit Weinsäure, macht sie mit überschüssigem NH_3 alkal. und fällt das As als $AsO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$. Die Mutterlauge, welche pro 20 ccm noch etwa 1 mg des Doppelarseniats enthält, fällt man nach dem Ansäuern mit H_2S, bestimmt das Sb als Sulfid und zieht von dem gefundenen Gewicht die Spur As_2S_3 ab.

Der in Na_2S unl. Sulfidanteil kann Pb, Cu und Cd enthalten. Man behandelt diesen Anteil mit HNO_3, verdampft den Säureüberschuß und fällt das Pb durch etwas H_2SO_4 in Ggw. von A. aus. Die Mutterlauge verdampft man zur Trockne, raucht den H_2SO_4-Überschuß ab, nimmt den Rückstand mit etwas HNO_3 auf, verdünnt die Lsg. so weit mit W., daß sie 3,4% freie HNO_3 enthält und scheidet aus ihr das Cu elektrolytisch ab. Das in der Cu-freien Mutterlauge enthaltene Cd bestimmt man als Sulfat durch Eindampfen in Ggw. von etwas H_2SO_4. Das $CdSO_4$ kann Spuren von Pb und Cu und etwas Zn enthalten.

Das saure Filtrat des H_2S-Nd. befreit man durch Erhitzen vom gel. H_2S und fällt darauf das Mn + Fe + Al durch H_2O_2 und NH_3 in der früher angegebenen Weise aus. Dieses Oxydgemisch löst man in verd. HCl wieder auf, kocht die Lsg., um alles Mn in $MnCl_2$ zu überführen und scheidet das Fe + Al in h., nahezu neutraler Lsg. durch Ammoniumsuccinat in Ggw. von Na-Acetat ab. Nach 20-stdg. Stehen erhitzt man von neuem auf 90°, filtriert den Nd. nach dem Erkalten ab, wäscht ihn zuerst mit reinem, dann mit ammoniakalischem W. aus, trocknet, glüht und wägt. Aus dem Rückstand trennt man das Al durch Schmelzen mit KOH im Silbertiegel ab. Das Mn bestimmt man als Mn_3O_4 nach vorausgegangener Fällung durch H_2O_2 und NH_3.

Nach Abtrennung des Mn, Fe und Al erhitzt man die Fl. zur Verjagung des überschüssigen NH_3, filtriert noch etwa vorhandenes Al_2O_3 ab, versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit etwas NH_3, fällt das Zn durch H_2S aus und bestimmt es als Sulfid. Das Ca fällt man als Oxalat und bestimmt es als Sulfat, das Mg fällt man als Ammoniummagnesiumphosphat u. bringt es als Pyrophosphat zur Wägung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 61—63. 5/2.) DÜSTERBEHN.

H. Noll, *Manganbestimmung im Trinkwasser.* Das Verf. beruht darauf, daß das Mangan nach dem Gange der Gewichtsanalysé mittels Br als MnO_2 gefällt wird, welches dann durch die von ihm abgeschiedene Jodmenge bestimmt wird. Das Filter mit dem gut ausgewaschenen Nd. wird in den Kolben zurückgegeben, in

welchem gefällt wurde, und dann werden 100 ccm W., einige Krystalle KJ und 3 ccm konz. HCl hinzugefügt. Nach 5 Minuten wird je nach dem Mn-Gehalt mit $^1/_{100}$-n. oder $^1/_{1000}$-n. Thiosulfat titriert. Verss., das MnO_2 durch Oxydation von Oxalsäure, deren Überschuß zurücktitriert wurde, zu bestimmen, ergaben nicht so gute Resultate. Zum qualitativen Nachweis des Mn genügt die Fällung mit Br. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 490—92. 22/3. [3/2.] Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.)

FRANZ.

L. Moser, *Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen.* Vf. unterzog die zahlreichen Methoden zur volumetrischen Wismutbest. einer eingehenden Unters. und fand, daß die meisten derselben keine genauen Resultate gaben. Nur das Chromatverf. ist brauchbar, besonders in der Modifikation von RUPP u. SCHAUMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **32**. 362; C. **1902**. II. 1344): Man versetzt die Bi-Salzlsg. mit konz. Kaliummonochromatlsg. und bestimmt in einem aliquoten Teile des so vollkommen Bi-freien Filtrates den Überschuß des zugesetzten Chromats auf jodometrischem Wege. Die Resultate sind sehr abhängig von der Konzentration der zur Verwendung gelangenden Lsgg., besonders da beim Überschreiten eines bestimmten Verdünnungsgrades leicht Hydrolyse der Bi-Salze eintritt. Auch ist es notwendig, da man mit ziemlich konz. Lsgg. verschiedener Normalität arbeiten muß, die Meßgefäße genau zu kontrollieren. Entsprach 1 ccm K_2CrO_4 2,02 ccm $Na_2S_2O_3$ und 1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0,0610 g J, so werden, wenn man 2 Min. nach dem Zusatz des Chromats filtrierte — es wurden gewöhnlich 25 ccm einer $^1/_{10}$-n. $Bi(NO_3)_3$-Lsg. verwendet — recht gute Resultate erhalten. — Die von H. S. RIEDERER (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 907; C. **1903**. II. 1212) vorgeschlagene Fällung des Wismuts als Wismutammoniummolybdat und die Best. der MoO_3 im Nd. ist recht umständlich, liefert aber, wenn die dazu verwendete Permanganatlsg. auf eine Bi-Lsg. von bekanntem Gehalt empirisch eingestellt wurde, ebenfalls gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 223—41. April 1907. [Juni 1906.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. K. K. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

Alexander Lampén, *Versuche über die elektrolytische Trennung von Zinn und Arsen.* In alkal. Lsg. werden Zinnverbb. bei erhöhter Temperatur rasch u. quantitativ elektrolytisch reduziert, während Arsensäure in solchen Lsgg. nicht verändert wird. Hierauf gründet sich eine quantitative Trennung der beiden Elemente. Die konz. Zinnsalzlsg. wird mit so viel Kalilauge versetzt, daß auf 0,1—0,2 g Sn 3,0 bis 3,5 g KOH kommen, wobei die Ammoniumsalze zu berücksichtigen sind, da Sn aus ammoniakal. Lsg. weder glatt, noch vollständig gefällt wird. Die Lsg. wird dann auf ca. 50 ccm verd., 5—10 Min. gekocht, wobei sie klar bleiben muß, und in das Elektrolysiergefäß eingefüllt. Die auf ca. 100 ccm verd. Lsg. wird anfangs bei 50° mit ND_{100} = 0,5 Amp. und E = 3,6—4,2 Volt elektrolysiert. Innerhalb $^1/_2$ Stde. wird auf 80—85° erhitzt und mit 0,75 Amp. bis zum Schluß gearbeitet. Dauer: 3—4 Stdn. b-Stanniverbb. müssen in a-Verbb. übergeführt werden. Größere Mengen von Stannosalzen müssen oxydiert werden, weil sonst schlechthaftende Metallniederschläge entstehen. In Ggw. von As wird das Ende der Rk. mittels einer Hilfskathode festgestellt; an dieser soll in 15 Min. kein Zinnüberzug entstehen. Der Überschuß an Alkali verhindert die Abscheidung von schwer wieder zu lösender Zinnsäure an der Anode. (Chem. Ind. **30**. 128—29. 15/3. Charlottenburg. Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochsch.)

FRANZ.

Gunner Jörgensen, *Über die Bestimmung einiger der in den Pflanzen vorkommenden organischen Säuren.* Vf. teilt seine bisherigen Unterss. über die quantitative *Best. von Wein-, Bernstein-, Citronen- und Äpfelsäure in Frucht- und Obstsäften* mit. Als Reagenslsg. benutzt er eine 20%ige Bleiacetatlsg., 10%ige $BaCl_2$-

Lsg. u. 4%ige Schwefelsäure, der A. ist 90—91° volumen-%ig. Zur Analyse verwendet er von Wein 100 ccm, von Frucht- und Obstsäften 25 ccm, von den süßen Sirupen 50 ccm. Die event. verd. Lsg. wird mit NaOH neutralisiert, mit überschüssiger Bleiacetatlsg. — etwa 10—20 ccm genügen — und dem gleichen Vol. A. versetzt, wodurch die Gerbsäure zum Teil und bei Ggw. größerer Mengen von Schwefel- u. Phosphorsäure auch etwas von diesen Säuren gefällt wird. Der mit Alkohol ausgewaschene Nd. wird in h. W. aufgeschlämmt und durch Einleiten von H_2S zerlegt, das auf 30—40 ccm eingeengte Filtrat wird wieder neutralisiert, weiter bis auf 10 ccm eingedampft u. nach Überführen in einen Meßcylinder mit dem doppelten Volumen A. gefällt; durch Auswaschen des Nd. mit einem Gemisch von 2 Tln. A. und 1 Teil W. gehen Kaliumtartrat und -citrat gewöhnlich vollständig ins Filtrat, nur bei größeren Mengen muß der Nd. mit h. W. ausgezogen und die Lsg. nochmals mit A. gefällt werden. Die Abscheidung der Weinsäure geschieht in dem etwa 100 ccm betragenden Filtrat durch Zusatz von 3 ccm Eg. nach 48-stdg. Stehen als saures Kaliumtartrat, Auswaschen desselben mit obiger A.-W.-Mischung und Titration des in h. W. im Fällungsgefäß gel. Salzes mit $^1/_{10}$-n. NaOH, von welcher 1 ccm = 0,015 g Weinsäure sind. Zur Identifizierung der Weinsäure fällt man die titrierte Fl. mit $CaCl_2$ und filtriert; im Filtrat scheidet sich beim Stehen Calciumtartrat aus. — Zur Best. der Bernsteinsäure wird das Filtrat vom Weinstein auf etwa 10 ccm eingedampft, mit einigen ccm verd. HCl versetzt, im Meßzylinder auf 20 ccm gebracht und im Scheidetrichter mit 50 ccm Ä. ausgeschüttelt; der nach dem Verdampfen des Ä. erhaltene Rückstand wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert, 1 ccm = 0,0059 g Bernsteinsäure. Bei Verbrauch mehrerer ccm NaOH ist das Ausschütteln noch ein- oder zweimal zu wiederholen. Zur Identifizierung der Bernsteinsäure fügt man zu der titrierten Fl. $BaCl_2$-Lsg., filtriert von Ba-Tannat ab und versetzt das Filtrat mit dem doppelten Vol. A. Ba-Succinat fällt amorph aus, wird aber beim Erhitzen krystallinisch, in HCl gelöst, mit NH_3 wieder gefällt und mit $FeCl_3$-Lsg. versetzt, erhält man einen braunen, voluminösen Nd. Die Best. der Bernsteinsäure ist nicht allzu genau, da auch andere Säuren, wie Salicylsäure und Milchsäure in Ä. l. sind. Zur Best. der Citronen- und der Äpfelsäure wird die saure, wss. Fl. von der Ä.-Ausschüttlung der Bernsteinsäure mit NaOH unter Anwendung von Lackmuspapier schwach alkal. gemacht, im Meßzylinder auf 40 ccm gebracht und mit etwa 10 ccm der $BaCl_2$-Lsg. versetzt; dadurch fallen Schwefel-, Phosphor- und Gerbsäure aus. Man filtriert ab, bringt das Filtrat mit W. auf 72 ccm — entstand ein vol. Nd., so verd. man auf ein größeres Vol. und benutzt vom Filtrat 72 ccm — und füllt mit Weingeist auf 100 ccm auf. Da Ba-Citrat in dem so erhaltenen 28%ig. A. sehr wenig l., Ba-Malat dagegen weit löslicher ist, so lassen sich beide Säuren trennen; jedoch ist bei größeren Mengen beider Säuren oder nur von Citronensäure eventuell mehrmalige Wiederfällung des Ba-Citrats erforderlich, bei geringeren Mengen muß die Fällung in einem kleineren Volumen, 25 ccm mit 10 ccm A., vorgenommen werden. Die Filtrate werden jedes für sich auf etwa 5 ccm eingedampft, mit W. auf 17 ccm gebracht und mit dem doppelten Volumen A. gefällt, dadurch scheidet sich Ba-Malat unl. ab, welches nach Stehen über Nacht abfiltriert u. mit einem Gemisch von 1 Teil W. u. 2 Tln. A. gewaschen wird. Die Ndd. von Ba-Citrat u. -Malat werden in stark verd. HNO_3 gelöst, die Lsgg. kochend heiß mit verd. H_2SO_4 gefällt und aus dem gefundenen $BaSO_4$ die Säuren berechnet, 1 g $BaSO_4$ entspricht 0,548 g Citronensäure oder 0,574 g Äpfelsäure. Die Citronensäure kann nach STAHRE (Ztschr. f. anal. Ch. **36**. 195) identifiziert werden, für Äpfelsäure gibt es keine empfindliche Erkennungsprobe. Vf. belegt seine Methode durch eine Reihe von Beispielen, welche, obwohl sie mit wechselnden Mengen reiner SS., sowie von Weinen und Fruchtsäften ausgeführt sind, hinreichende Genauigkeit, etwa 90% der Theorie, zeigen. — Nach seinen

Unterss. ist Weinsäure ein n. Bestandteil von Traubenwein, und es gibt daher ihr Fehlen Grund zur Vermutung von Fälschungen, ebenso wie die Anwesenheit von Citronensäure, welche im Traubenwein fehlt, auf einen Zusatz von Holunderbeeren oder Heidelbeeren hinweist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 241 bis 257. 1/3. [Jan.] Kopenhagen. V. STEINs Lab.) DITTRICH.

August Hesse, *Die Rahmuntersuchung*. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung und Kritik der zur Rahmunters. üblichen Methoden. (Milch-Ztg. **36**. 73—75. 16/2. 86—89. 23/2. 97—100. 2/3. 123—25. 16/3. 133—35. 23/3.) DITTRICH.

C. N. Peltrisot, *Mikrographische Untersuchungen über das Fleischpulver*. Für die mkr. Unters. von Fleischpulver empfiehlt Vf. 1. die Behandlung mit dest. W.; dadurch werden die gestreiften Elemente gekennzeichnet. — 2. Behandlung mit Jodlsg., um Stärke oder an der braunroten Färbung Glykogen zu erkennen, wenn es sich um den Nachweis von ausgelaugtem oder nicht ausgelaugtem Pferdefleischpulver handelt. — 3. Um festzustellen, ob andere anatomische Bestandteile, als die quergestreiften Muskeln vom Rinde vorliegen, wird das Fleischpulver $^1/_2$ Stunde lang in 0,5%ig. Lsg. von CrO_3 gelegt. Man wäscht das Pulver mit dest. W., unter Zuhilfenahme der Zentrifuge behufs Abscheidung derselben, gut aus und färbt dann mit Carminlsg. nach. Bei reinem Rindfleisch beobachtet man nur zylindrische Fragmente oder viereckige Trümmer, isoliert oder zu 2—4 Stücken verankert und gelbgefärbt; einige Sehnen, die man nicht völlig hat von dem Muskel trennen können, sind hellviolett oder rotviolett gefärbt. Die Anwesenheit von Trümmern fremder Muskelfragmente ist durch eine violette Färbung gekennzeichnet. — Statt des Carmins kann man vorteilhaft RANVIERsche Pikrocarminalaunlsg. verwenden. Hierbei nehmen die fremden Bestandteile eine lebhafte rote Farbe an, die mehr oder weniger gegenüber den gelbgefärbten gestreiften Fragmenten kontrastieren. Ein anderes Verf. beruht auf der Anwendung von Glycerin-Purpurinmischung, oder noch besser einer Lsg. 0,1 g Purpurin, 5 g Phenol (rein) in 50 ccm 60%ig. A. Hierbei ist die Vorbehandlung mit CrO_3 nicht erforderlich. In dieser Farblsg. nehmen die glatten Muskelfragmente eine johannisbeerrote Farbe an und kontrastieren sehr deutlich gegenüber der braunen Farbe anderer Elemente. — 4. Um auf einmal durch eine dreifache Färbung alle 3 Arten von anatomischen Elementen zu unterscheiden, setzt man obiger Purpurinlsg. noch 5 Tropfen einer 0,1%igen alkoh. Lsg. von Lichtgrün GRÜBLER hinzu. Die quergestreiften Muskelfasern sind gelbbraun gefärbt, das Bindegewebe erscheint mehr oder weniger dunkelgrün, und die glatten Muskeltrümmer johannisbeerrot. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 19—33. Jan.) PROSK.

W. B. Cowie und **William Dickson**, *Der Nachweis von Pepsin durch die Biuretreaktion*. Vf. haben das von ihnen früher (Pharmaceutical Journ. [4] **22**. 221; C. **1906**. I. 1118) angegebene Verf. weiter ausgebildet, indem sie berechnet haben, daß die zur Rk. in der angegebenen Weise erforderliche Anzahl ccm $KMnO_4$-Lsg., vermindert um die Anzahl ccm, die bei einem blinden Vers. ohne Eiweiß verbraucht werden, multipliziert mit 0,25 u. mit 100 den Prozentgehalt an Pepton darstellen, der von Eiweiß gebraucht wurde. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 198 bis 199. 23/2. [20/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

F. D. Ratcliff, *Mineralsäuren im Essig*. RICHARDSON u. BOWEN (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 836; C. **1906**. II. 1361) haben kürzlich eine Anwendung der HEHNERschen Methode zur Best. freier Mineralsäuren im Essig vorgeschlagen. Vf. hat drei bezüglich der vorhandenen Salze möglichst stark voneinander verschiedene Proben von reinem Essig genau analysiert. Die Analysen ergaben bei Berechnung

nach dem Vorschlag von RICHARDSON und BOWEN stets das Vorhandensein von Mineralsäure, während nach der HEHNERschen Berechnung stets Alkalinität vorhanden war. Beide Methoden geben also nach verschiedenen Seiten hin Fehlresultate. Vf. untersucht die Menge der durch direkte Fällung im Essig und der aus der Asche erhaltenen Sulfate und findet stets beim Veraschen einen Verlust. Er ist der Ansicht, daß die Phosphate ganz oder teilweise in saurem Zustande vorhanden sind, und daß bei der Veraschung äquivalente Mengen Sulfate ausgetrieben werden, während normale oder vielleicht Pyrophosphate entstehen. Vf. äußert schließlich die Ansicht, daß das Suchen nach einer Methode zum Nachweis von Mineralsäuren im Essig Zeitverschwendung sei, da derartige Verfälschungen längst aufgehört hätten. (The Analyst **32**. 82—84. März. [6/2.*].) POSNER.

F. H. Alcock, *Stickstoffbestimmung in Malzextrakt.* Zur Vermeidung des Überschäumens bei der N-Best. nach KJELDAHL empfiehlt es sich, die 10—20 g Malzextrakt, die zur Erzielung eines genauen Resultats angewandt werden müssen, in einem Literkolben mit 50—100 ccm H_2SO_4 in Teilen von je 10 ccm zu versetzen u. zu schütteln. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 205. 23/2.) LEIMBACH.

P. A. W. Self und **Henry G. Greenish**, *Die Prüfung von Canthariden.* Vff. besprechen die verschiedenen Verff., die bei der Unters. der Canthariden angewandt worden sind, u. teilen schließlich auch das Verf. mit, zu dem sie selbst auf Grund ihrer eigenen Verss. gekommen sind. Danach nimmt man 20 g feingepulverte Canthariden, befeuchtet sie mit 3 ccm konz. HCl u. extrahiert sie in einem Soxhlet mit 80 ccm Bzl. während 2 Stdn. Dann destilliert man das Bzl. ab und vertreibt den letzten Rest noch durch einen Luftstrom. Das abdestillierte Bzl. schüttelt man mit 20 + 20 + 10 ccm 1%iger KOH-Lsg. aus, macht die alkal. Lsg. mit HCl sauer, setzt W. bis 105 ccm hinzu und fügt alles zu dem Destillationsrückstand, um es 10 Min. zur Abscheidung des Fettes zu kochen. 100 ccm der noch h. Lsg. bringt man dann am besten mittels einer 50 ccm-Pipette in einen 500 ccm-Scheidetrichter und wiederholt diese Behandlung des Rückstandes viermal mit je 50 ccm W., setzt zu den vereinigten Lsgg. 3 ccm konz. HCl und schüttelt mit 2 × 30 u. 2 × 20 ccm Chlf. aus. Die Chlf.-Lsg. gibt man nun in eine gewogene Flasche, verdampft das Chlf. vollständig, wäscht den Rückstand mit 5 + 5 + 2 ccm A. und PAe., die mit Cantharidin gesättigt sind, filtriert die Waschflüssigkeiten durch Watte, wäscht die Watte mit etwas Chlf. aus, das man in die Flasche zu dem Rückstand gibt, verdampft wieder vollständig und trocknet bei 60—65° bis zur Gewichtskonstanz. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 324—28. 16/3. [13/3.] London. Pharmacy Research Lab.) LEIMBACH.

Georges Herrenschmidt, *Neue Methode zur Analyse und Prüfung von Gerbstoffen.* Diese Methode beruht auf folgendem Prinzip: Der zu untersuchende Gerbsaft wird in einer Lsg. von etwa 8—9° Bé., unfiltriert (selbst wenn er trübe ist), mit kleinen Hautstückchen wiederholt bis zur völligen Absorption des Tannins durchgeschüttelt. Ein besonderes Verf. gestattet, zu bestimmen, wieviel die Hautstücke vor der Aufnahme des Gerbstoffs, gut getrocknet, wiegen. Die Differenz zwischen diesem „Hautgew.“ und dem Gew. nach der Gerbstoffaufnahme gibt die Menge des absorbierten trockenen Gerbstoffs an. Alle Wägungen werden mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung bei der Wage in einem auf 100° erhitzten Ofen vorgenommen. Mit derselben Wage bestimmt man das Gew. des in dem ursprünglichen Saft enthaltenen W. und das Gew. der Nichtgerbstoffe nach Verdampfung des entgerbten Saftes. Man erhält also direkt durch Wägung: a) die Gerbstoffe, b) die l. u. unl. Nichtgerbstoffe u. c) das W. und die flüchtigen Bestandteile. Die

Summe dieser 3 Bestst. muß natürlich dem Gew. des zur Analyse benutzten Extrakts entsprechen. Vf. erörtert die Vorteile der Methode (direkte Wägung des Tannins, Anwendung von Hautstückchen wie in der Gerbereipraxis, keine Filtration u. dergl.), sowie ihre Nachteile (lange Dauer, Schwierigkeit des Beschaffens der Hautstücke), bespricht die Fehlerquellen u. gibt sodann eine genaue Beschreibung des Verf. Zur Wägung dient eine hydrostatische Wage, die auf einem mit Dampf erhitzten Tisch sich befindet. Von besonderer Bedeutung ist es, die Temperatur so konstant wie möglich auf 99—100° zu halten. Zum Schluß gibt Vf. Beleganalysen aus den Jahren 1902—1906, die die Anwendbarkeit der angegebenen Methode beweisen. (Collegium **1907**. 67—72. 16/2. u. 74—77. 23/2.) Roth-Cöthen.

A. W. Hoppenstedt, *Eine neue und genaue Methode zur Bestimmung der freien Säure in Gerbebrühen.* Vf. empfiehlt folgende „*Chinin*"-Methode. 50 ccm der betreffenden zu prüfenden Lsg. werden zu 500 ccm mit W. aufgefüllt, 200 ccm davon mit 20 ccm Chininlsg. durchgemischt und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden sodann mit $^1/_{10}$-n. KOH oder NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert. Die verbrauchten ccm ergeben, mit 0,066 multipliziert, direkt die Menge der in der ursprünglichen Fl. vorhandenen S. in $^0/_0$, als Essigsäure ber., an. Man bereitet die Chininlsg. durch Auflösen von 15 g reinem Chinin in 110 ccm vorher neutralisiertem 95$^0/_0$ig. A., zu dieser Lsg. fügt man unter Rühren 90 ccm W. und füllt auf 200 ccm auf. Die beschriebene Methode beruht darauf, daß gewisse basische Alkaloide Gerbstoff fällen und mit freien Säuren l. Salze bilden. Diese l. Salze reagieren sauer gegen Phenolphthalein und können so titriert werden, wie wenn die Säuren frei wären. Beim Titrieren wird das Alkaloid wieder als ein weißer unl. Nd. ausgeschieden. Die angegebene Methode kann bei Gerbbrühen jeder Art benutzt werden, natürlich muß man bei sehr starken Brühen die Menge des Chinins entsprechend erhöhen. Die mit Chinin versetzte Lsg. muß nach dem Filtrieren gegen Lackmus schwach alkal. reagieren, da die Ggw. freier S. störend wirken würde. Verss. mit Gerbbrühen unter Zusatz von einem Gemisch von Milch- und Essigsäure ergaben genaue Resultate. (Journ. of the Americ. Leather Chem. Assoc. 1. 192—93; Collegium **1907**. 77—78. 23/2.) Roth-Cöthen.

Richard Kissling, *Konstanten in der Mineralschmierölanalyse.* (Forts. von Chem.-Ztg. **30**. 932; C. **1906**. II. 1363.) Die „*Teerzahl*" bezeichnet den Gehalt eines Mineralöls an gewissen, hauptsächlich alkalilöslichen, teerartigen Bestandteilen. Sie wird folgendermaßen bestimmt: 50 g des Öles werden in einer mit Steigrohr versehenen Flasche mit 50 ccm alkoh. NaOH (50 g A. und 50 g 7,5$^0/_0$ig. wss. NaOH) auf 80° erwärmt, dann 5 Min. lang kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzenlassen in einem zylindrischen Scheidetrichter filtriert man die NaOH-Lsg., schüttelt sie 5 Min. lang mit 50 ccm PAe. u. hebt ab. Der PAe. wird abdestilliert, und der bleibende Rückstand gewogen; die alkal. Lsg. wird mit HCl angesäuert, mit Bzl. ausgeschüttelt und der Extrakt gewogen. Die Summe der beiden in $^0/_0$ ausgedrückten Extrakte ist die Teerzahl. Es läßt sich feststellen, daß hohen Verharzungszahlen hohe Teerzahlen entsprechen; näheres können erst weitere Verss. ergeben. (Chem.-Ztg. **31**. 328. 27/3.) Franz.

Technische Chemie.

Herm. Noll, *Die Reinigung des Trinkwassers.* Vf. referiert über die Filter von Dünkelberg (vgl. auch D.R.P. 165414; Wchschr. f. Brauerei **23**. 223; C. **1906**. I. 166. 1852. II. 388) und weist darauf hin, daß die denselben von dem Erfinder zu-

geschriebene gute Wrkg. nur hypothetisch festgelegt und ein direkter Beweis dafür noch nicht erbracht ist. Die Angabe DÜNKELBERGs, daß man aus der Abnahme der Oxydierbarkeit des W. nach der Filtration auf die Entfernung der anaeroben u. die Anwesenheit der aeroben Bakterien u. so auch auf den Filtereffekt schließen könne, wird vom Vf. mit Recht als irrtümlich hingestellt. Es werden dann noch andere Auffassungen DÜNKELBERGs über die Vorgänge bei der Filtration richtiggestellt. Über die Wrkgg. dieser Filter müssen erst eingehende bakteriologische Unterss. ausgeführt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 448—49. 15/3.) PROSKAUER.

A. Herzfeld, *Versuche über die Wirkung des Kalkes bei der Abwässerreinigung mit und ohne Vergärung.* Bei dem PROSKOWETZschen Verf. zur Reinigung von Zuckerfabrikabwässern wird nach der Überrieselung das Drainwasser gekalkt und nochmals gerieselt. Es fragt sich nun, ob durch die Kalkung des einmal gerieselten W. eine weitergehende Reinigung stattfindet, als bei einer direkten Kalkung des Abwassers, d. h. ob bei der Rieselung solche Umsetzungen im W. stattfinden, daß durch Kalk fällbare Prodd. unter Abbau der ursprünglichen Bestandteile gebildet werden (vergl. v. ROSNOWSKI und PROSKAUER, Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16**. Suppl.-Heft 54; C. **99**. I. 135). Zu diesem Zwecke wurde im Laboratorium künstlich hergestelltes Abwasser einer Hefe-, Milchsäure- u. Buttersäuregärung unterworfen und alsdann sowohl für sich als auch nach Behandlung mit CaO oder $CaCO_3$ auf Oxydierbarkeit u. N-Gehalt untersucht. Außerdem wurde das ursprüngliche Abwasser vor der Gärung direkt analysiert und ferner mit Kalk geklärt und untersucht. Die Verss. bestätigten im allgemeinen, daß der in der Praxis übliche Kalkzusatz zu den vergorenen Wässern durchaus nicht bloß das Aussehen des W. verschönt, sondern daß mit der Klärung auch eine Reinigung verbunden ist. Für die praktischen Zwecke wird es darauf ankommen, während der Gärung des Abwassers möglichst viel Lebewesen zu entwickeln, welche die N-Verbb. assimilieren und dadurch in mit CaO fällbare Form überführen, und welche ferner den vorhandenen Zucker in dextran-, gummi- oder celluloseartige Verbb. umsetzen. Letztere werden ebenso wie die in der Lsg. vorhandenen Bakterien und Hefen bei der Kalkklärung niedergeschlagen, wodurch sich die reinigende Wrkg. erklärt. Für die Reinigung von Zuckerabwässern in der Praxis ergibt sich daraus der Schluß, daß man dieselben möglichst lange auf einer hohen, die Gärung begünstigenden Temperatur hält, und die Gärung nicht in saurer Lsg. vor sich gehen läßt, sondern vor oder während derselben $CaCO_3$ im Überschuß, am besten in Pulverform oder als Scheidekalk zusetzt, um so die gebildete S. sofort zu neutralisieren.

Im Anschluß hierzu veröffentlichen **Brüggemann** und **Ahlers** die Verss. ausführlich, welche zu obigen Schlußfolgerungen geführt haben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. Allg. Teil. 120—27. März. Berlin.) PROSKAUER.

P. Rohland, *Die Kolloidstoffe bei der Erhärtung des Zementes.* (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 893; C. **1905**. I. 303.) Der im Abschnitt „*Mörtel*“ in ABEGGs Handbuch der anorg. Chemie vom Vf. gebrauchte Ausdruck „Phase“ soll dort den vor Aufstellung der Phasenregel gebräuchlichen Sinn haben und „den augenblicklichen chemischen oder physikalischen Zustand eines Körpers oder Phänomens“ ausdrücken.

Aus den Verss. von DAY u. SHEPHERD (Tonind.-Ztg. **30**. 124; Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1089; C. **1906**. II. 1730) ist der Schluß zu ziehen, daß die Ursache der Erhärtung des Zementes nicht die B. von Verbb. des CaO, Al_2O_3 mit SiO_2 sein kann. Der Mörtel erleidet durch das Wasser eine hydrolytische Spaltung (B. von $Ca(OH)_2$, sowie von SiO_2-, $Al(OH)_3$-, $Fe(OH)_3$-Kolloid), welche, sobald die OH-Konzentration größer geworden, schließlich zum Stillstand kommt. Die dabei gebildeten

Kolloide werden durch die Ggw. von Elektrolyten koaguliert und hindern dann die weitere Einw. des W. Die Einw. des Meerwassers beruht größtenteils auf der Rk. der Mg-Salze mit $Ca(OH)_2$ (B. von Gips, bezw. Tonerdekalksulfat). Da koagulierte Kieselsäure für Mg-Salze nicht durchlässig ist, hört die mit einer Sprengung des Mörtels verbundene Einw. derselben schließlich auf. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 97—98. 15/3. [25/2.] Stuttgart.) GROSCHUFF.

Theodor Naske, *Beitrag zur Metallurgie des Martinprozesses*. (Cf. DICHMANN, Stahl u. Eisen 25. 1337; C. 1906. I. 412.) Die im Verlaufe einer Martincharge sich abspielenden Prozesse sind so gut wie unkontrollierbar. Zur Beobachtung gelangt immer nur der Endzustand der Rk. Doch kann man gelegentlich aus dem letzteren Schlüsse auf den Verlauf der Rk. ziehen.

1. Das Verhalten des Mangans als Sauerstoffüberträger. Das Mangan wird bald durch Oxydation der Schmelze, bald durch Reduktion der Schlacke entzogen, wie Verss. zeigten, bei denen der Einfluß von Mangan-, bezw. Eisenerzzusätzen zu Roheisen analytisch verfolgt wurde. Die aus dem Erzfrischprozesse resultierende Schlacke zeigt die Tendenz, Mn u. Fe, bezw. deren Oxyde in dem Verhältnis 1 : 1 aufzunehmen, wenn das Mn in Metallbad und Schlacke im Gleichgewicht sich befinden soll. Die Verbrennung des größten Teiles des Mn und die B. der Schlacke finden sehr rasch gleich zu Anfang des Prozesses statt. Es ist für den Endzustand gleichgültig, ob das Mn sich ursprünglich im Roheisen vorfand oder als Zuschlag dem Einsatze zugefügt wird. Ein Mn-Mangel in der Schlacke und dem Bade hat den Übergang von Eisenoxyden in das Metallbad und damit die bekannten Qualitätsdefekte (Rotbrüchigkeit etc.) des Materials zur Folge.

2. Das Verhalten von Silicium und Kohlenstoff beim Erzfrischen. Die Verbrennung von Si u. C hängt von der Temperatur u. der molekularen Konzentration derselben ab, wie eine weitere Reihe empirischer Versuche, im Original durch verschiedene Diagramme veranschaulicht, zeigt. Durch gebundenen oder freien O_2 wird in erster Linie der in flüssigem Roheisen gel. C verbrannt. Die Verbrennungsprodd. (vorwiegend CO) werden durch ev. vorhandenes Si reduziert, und zwar um so vollständiger, je Si-reicher das Roheisen ist; der gebildete C wird wieder gel. Die Entkohlung wird daher um so intensiver eintreten, je Si-ärmer das Eisen ist. Mit steigender Temperatur muß dieselbe zunehmen. Bei Einw. von flüssigem Roheisen auf kaltes Erz ohne Wärmezufuhr wird der größte Teil des Si entfernt, während die Entkohlung gering ist.

Durch Einw. einer oxydierenden Flamme ohne Zusatz von künstlichen Oxydationsmitteln werden die Fremdkörper nach Maßgabe ihrer Affinität entfernt. Die Abscheidung erfolgt langsam und wahrscheinlich auf dem Wege der Eisenoxydbildung. Durch Zuschlag von Oxydationsmitteln wird die Verbrennung der Fremdkörper im allgemeinen beschleunigt. In dem Maße, wie die Temperatur während der Frischdauer zunimmt, verringert sich die molekulare C-Konzentration im Eisen. Da der günstigste Effekt für den Frischprozeß beim Zusammentreffen der höchsten Werte für Temperatur und molekulare Konzentration zu erwarten, so tritt im Verlaufe der Frischarbeit ein Punkt ein, in welchem der in der Zeiteinheit verbrannte C ein Maximum erreicht. Diese Periode der maximalen Entkohlung hängt von der Art des Erhitzens ab und wird um so früher durchlaufen, je höher die Anfangstemperatur.

3. Das Verhalten des Phosphors beim Erzfrischen. Die Abscheidung des Phosphors wird durch Temperatursteigerung gefördert, ist nur möglich bei Anwesenheit von Eisenoxyden oder Kalkstein, indem P zu Phosphorsäure oxydiert, u. letztere in der Schlacke sich löst. Das beste Lösungsmittel ist eine Silicatschlacke, die sowohl Fe als Ca enthält; Mn kann hier wahrscheinlich teilweise Fe substi-

tuieren, dürfte aber auf die Oxydation des P keinen Einfluß haben. Nach Überschreitung der Sättigungsgrenze (abhängig von Temperatur und chemischer Zus.) erfolgt unter dem Einflusse des C u. CO und der katalytischen Wrkg. des metallischen Eisens Rückbildung von Phosphor in endothermischer Rk. (Stahl u. Eisen **27**. 157—61. 30/1. 191—94. 6/2. 229—36. 13/2. 265—69. 20/2.) GROSCHUFF.

Heinrich Struve, *Die Feuervergoldung und das Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen*. Bei der Feuervergoldung hinterbleibt beim Abrauchen des Amalgams eine Goldschicht, welche stets noch bestimmbare Mengen Quecksilber und Kupfer enthält; offenbar beteiligen sich diese Metalle gleichfalls an der Vergoldung. Löst man das vergoldete Metall durch Behandeln mit verd. HNO_3, so hinterbleibt ein bräunliches Goldhäutchen, welches beim Erhitzen Quecksilber abgibt und infolge Oxydation des Kupfers schwarz wird; das gebildete Kupferoxyd läßt sich durch HNO_3 entfernen, und es hinterbleibt nun ein reines Goldhäutchen. Wird die Vergoldung nicht richtig geleitet, wird zu stark oder zu lange erhitzt, so verdampft zu viel Quecksilber, und das Kupfer steigt mehr auf; die Folge davon ist, daß derartige vergoldete Oberflächen an der Luft infolge Kupferoxydbildung schwarz werden, sogenannte Feuerschläge bekommen. Vf. belegt dies durch zahlreiche Versuche, welche zum Teil vor 50 Jahren an verschiedenen vergoldeten Kuppeln russischer Kirchen etc. gemacht wurden. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 106—24. Febr.-März 1907. [Juni 1906.] Tiflis.) DITTRICH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 181593 vom 11/5. 1905. [1/3. 1907].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther*. Von den auf ihre antibakterielle Wrkg. untersuchten Kohlensäurederivaten der 1,3-Dialkylpyrogallolätber haben die Carbamate eine besonders gute antituberkulöse Wrkg. gezeigt, und zwar war sie bedeutend günstiger als die antituberkulöse Wrkg. der Pyrogallolätber selbst. Die günstige Wrkg. der Carbamate kann man durch die Annahme erklären, daß die Pyrogallolätber im Organismus zu rasch in Form von Cörulignon eliminiert werden, während aus den Carbamaten die wirksamen Pyrogallolätber nur nach und nach abgeschieden und so anhaltende Wrkgg. ermöglicht werden. — Die Carbamate der Pyrogallolätber werden durch Behandlung der letzteren mit Carbaminsäurechlorid erhalten. Aus *Pyrogalloldimethyläther* gewinnt man so *1,3-Dimethylpyrogallolcarbamat*, weiße Nadeln, F. 148—152°; wl. in k. W., ll. in h. W.; beim Erwärmen mit Alkalien wird aus dem Carbamat der Pyrogallolätber abgespalten.

Kl. 12o. Nr. 181658 vom 1/11. 1905. [1/3. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykolsäure*. Das Verf. zur Darst. von *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, besteht darin, daß man *o-Diazobenzoesäure* mit Alkalipolysulfiden umsetzt und auf das dadurch erhaltene geschwefelte Derivat der Benzoesäure *Chloressigsäure* oder deren Alkalisalze einwirken läßt. Läßt man eine Lsg. von o-Diazobenzoesäure auf eine Lsg. von Natriumpolysulfid, z. B. Na_2S_2, bei niederer Temperatur einwirken, so entsteht eine orangegelb gefärbte Lsg., aus welcher sich bereits bei Temperaturen

unter 0° ein gleichmäßiger Strom von Stickstoff entwickelt, der zwischen 0° und +5° sehr energisch wird. Nach beendigter Stickstoffentw. ist die orangegelbe Lsg. fast farblos geworden; SS. fällen aus ihr eine in W. fast unl. Verb. aus, welche ein geschwefeltes Derivat der Benzoesäure vorstellt. Sie ist von der Thiosalicylsäure verschieden; während diese in k. A. sll., ist die neue Verb. in k. A. unl.

Kl. 12o. Nr. 182045 vom 28/3. 1906. [14/3. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern.* Das Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern besteht darin, daß man *Malonaminsäureester* alkyliert. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man in Malonaminsäureester zunächst eine Alkylgruppe einführt und die entstehenden Monoalkylmalonaminsäureester der weiteren Alkylierung unterwirft. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylmalonaminsäureäthylester*, Nadeln vom F. 79° und von *Dipropylmalonaminsäureäthylester*, weiße Nadeln, F. 92°. Dialkylmalonaminsäureester sollen als Ausgangsprodd. für die Darst. von Dialkylbarbitursäuren dienen.

Kl. 12p. Nr. 181510 vom 7/10. 1905. [15/2. 1907].

Martin Freund, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains.* Zu der entsprechenden Veröffentlichung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3234—56; C. **1905**. II. 1444—49 ist nachzutragen, daß die aus *Thebain* durch Einw. magnesiumorganischer Verbb. u. nachfolgender Zers. der Zwischenprodd. gewonnenen Prodd. als Arzneimittel Verwendung finden sollen.

Bibliographie.

Klockmann, F., Lehrbuch der Mineralogie. 4., verbesserte u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1907. gr. 8. XII, 622 u. (Tabellen) 41 SS. mit 553 Figuren. Mark 15.

Krause, H., Chemische Plauderstunden. Leichtfaßliche Einführung in die Chemie an Hand von Versuchen u. alltäglichen Beobachtungen. Weinheim 1907. gr. 8. VI und 171 SS. mit Figuren. Mark 2,50.

Lewes, V. B., and **Braune, J. S.**, Service Chemistry. Manual of its applications in Naval and Military Services. 3. edition, revised. London 1906. 8. 692 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.

Lodge, R. W., Notes on Assaying and Metallurgical Laboratory Experiments. 2. epition, revised. New-York 1906. 8. VIII and 310 pg. with figures. cloth. Mark 15.

Losanitsch, S. M., Die Grenzen des periodischen Systems der chemischen Elemente. Belgrad 1906. 8. 30 SS.

Mac Farlane, H. B., Standard Reduction Factors of Gases. Tables necessary for the reduction of the volume of any Gas at any temperature, pressure and degree of saturation to its equivalent volume under standard conditions, etc. New-York 1906. 8. XI and 54 pg. cloth. Mark 7,50.

Mason, W. P., Examination of Water (chemical and bacteriological). 3., revised and enlarged edition. New-York 1906. 12. V and 155 pg. cloth. Mark 6,50.

Schluſs der Redaktion: den 1. April 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

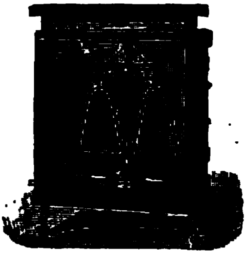
und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15849) zu richten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]



Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866. [126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. **Weltausstellung Paris 1900** Grand Prix. **Weltausstellung St. Louis 1904:** Grand Prize.

Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$ et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 108 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Die chemische Fabrik

der Firma Carl vom Bauer in Gruiten

bei Haan gelegen, soll mit sämtlichen Maschinen, elektr. Licht-Anlage und sonstigem Inventar

billig verkauft ev. auch vermietet werden.

Dieselbe ist eingerichtet zur Fabrikation von Kupfer-Vitriol, Pikrin-Säure und hat vollständige Kondensations-Einrichtung für Salpetersäure. Die Fabrik eignet sich auch zu jeder anderen gewerblichen Anlage. Näheres durch den Liquidator **Herm. Flockenhaus, Elberfeld.** [171]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen	Eis- u. Kühlmaschinen	Kesselschmiede-Arbeiten	Vakuum-Apparate
Dampfüberhitzer	Extraktions-Apparate	Kompressoren	Vakuum-Trockenschränke u. -Trockenapparate
Dampfkessel	Filterpressen	Luftpumpen	Vorwärmer
Destillierblasen	Gas-Kompress u. -Verflüssigungspumpen	Membranpumpen	Wasserreinigungen
Duplexpumpen	Hydraulische Pressen	Pumpen aller Art	Wasserhaltungen usw.
Eisenguss aller Art	Hydraul. Pumpwerke	Rührwerksapparate	

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

---

[127]

Braunstein bis 95 %, Flußspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Wer Haushaltungsseife

(auch Toilettenseife)

auf die

billigste und rationellste

Art herstellen will, der arbeite nach meinem **neuesten** Verfahren. Anfragen unter **J. K. 111** an **Possonyi & Berger, Berlin W. 50.** [177]

Wer verkauft Amid

zur Saccharinfabrikation, um Kalihypermangan z. ersparen u. Maskieren der Süßigkeit. Offert. sub. „Cala“ an die Ann.-Exp. L. u. E. Metzl & Co., Warschau erbeten. [174]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,
Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.
Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft

sämtl. Jahrg. evtl. einzeln sucht **Rich. Auerbach,** Buchhdlg., **Steglitz.** [175]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 17.
S. 1233—1296.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I.
24. April.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. J. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. O. Brill in London. — Prof. Dr. M. Dittrich in Heidelberg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. A. Franz in Berlin. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Beckmann (E.), Färben von Flammen 1238.
Thiele (J.), App. z. Schmelzpunktsbest. 1233.
Wissenschaftliches Institut für Laboratoriumsbedarf, Induktorium mit Vorschaltwiderstand f. Leitfähigkeitsmessungen 1233.
Young (G.) und Caudwell (B.), App. zur CO_2-Darst. bei der Stickstoffbest. 1233.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Zemplén (G.), Oberflächenspannung v. wss. Lsgg. 1234.
Antonow (G.), Oberflächenspannung in der kritischen Gegend der Lsgg. 1234.
Beck (K.) u. Ebbinghaus (K.), Best. der inneren Reibung 1235.
Beck (K.), Treitschke (W.) u. Ebbinghaus (K.), Relative innere Reibung 1235.
Ladenburg (R.), Innere Reibung zäher Fll. und ihre Abhängigkeit vom Druck 1236.
de Coppet (L. C.), Überschmelzung und Übersättigung 1236.
Šebor (J.) u. Šimek (L.), Elektrolyt. Gleichrichtung vom Wechselstrom 1237.
Madelung (E.), Durchschlagsfähigkeit hoher Vakua 1237.
Barus (C.), Kolloidale Kernbildungen in staubfreier feuchter Luft 1237.
Battelli (A.), Occhialini (A.) u. Chella (S.), Radioaktivität 1237.
Coblentz (W. W.), Selektive Reflexion und anomale Dispersion 1238.
Drepper (F.), Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation 1238.
Stark (J.), Absorption und Fluorescenz im Bandenspektrum und ultraviolette Fluorescenz des Benzols 1238.
Holborn (L.) u. Valentiner (S.), Optische Temperaturskala und Stickstoffthermometer 1239.

Anorganische Chemie.

Fredenhagen (C.), Temperaturstrahlung des Joddampfes 1239.
Fischer (F.), Darst. von Argon aus Luft mit CaC_2 1240.

von Geitler (J. R.), Absorption u. Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsche Wellen 1240.
Couchet (Ch.) und Némirowsky (G.), Elektrolyse von geschm. $NaNO_3$ 1240.
Blackman (Ph.), Ammoniumhydrat 1240.
Magnusson (J. P.), Gleichgewicht zwischen NH_3 und H_2S 1240.
Bassett jun. (H.), Hydrate des sauren Calciumorthophosphats 1241. — Einw. von NH_3 auf die sauren Calciumorthophosphate 1241.
John (C.), Reaktion des Al 1242.
Jones (H. C.) u. Uhler (H. S.), Absorptionsspektra von gelösten Salzen; ihre Beeinflussung durch Salze mit großem Hydratationsvermögen 1242. — Absorptionsspektren v. Salzen in nichtwäss. Lösungsmitteln; ihre Beeinflussung durch Wasser 1242.
Moissan (H.), Dest. von Ni u. Co 1243.
Gruner (B.), Zerfall von Radium A, B und C 1243.
Shukow (J.), Anodische Auflösung von Cu und Hg 1243.
Kurnakow (N.), Puschin (N.) u. Podkopajew (N.), Legierungen von Pb mit Tl und In 1243.
Bassett (H.), Bodenelektrolyse mit B. einer fl. K-Na-Legierung 1245.

Organische Chemie.

Senderens (J. B.), Reduktionsvermögen und katalyt. Wrkg. des amorphen C gegenüber Alkoholen 1245.
Lemoine (G.), Katalytische Rkk. durch Holzkohle 1246.
Pictet (A.) und Khotinsky (E.), Acetylnitrat 1246.
Neustädter (V.), Aldol aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd 1247.
Thomas (V.), Molekularverbb. der Metallhalogenide mit organ. Verbb. 1248.
Meyer (H.), Darst. von Amiden substituierter Malon- und Acetessigsäuren 1248.
Benary (E.), Tetronsäuresynthese 1249.
Purdie (Th.) u. Paul (D. Mc L.), Alkylierung der d-Fructose 1250.
Wiechowski (W.), Fermentative Harnsäurezers. durch tierische Organe 1250.
Wedekind (E.) und Fröhlich (E.), Asym. Ammoniumsalze der p-Phenetidinreihe; Aktivierung des Methylallylbenzyl-p-äthoxyphenylammoniums 1251. — Asym. Ammoniumsalze des p-Anisidins 1252.
Kremann (R.), Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und o-Chlornitrobenzol 1253.
Piutti (A.), Einw. von alkal. Alkoholaten auf ungesättigte Imide 1253.
Hoering (P.), Tribromisosafroldibromid 1254.
Tutin (F.), Redukt. der Umbellulonsäure 1256. — Redukt. des Hydroxylaminodihydroumbellulonoxims 1256.
Grognot (L.), Synthet. Harze 1257.
Gyr (J.), Kondens. v. Benzylcyanid-o-carbonsäure mit Aldehyden 1257.
Pelet (L.) und Gillièron (E.), Einw. von Jodjodkalium auf basische Farbstoffe 1259.
Staudinger (H.), Diphenylketen 1259.
Staudinger (H.) u. Klever (H. W.), Dimethylketen 1260.
Marchlewski (L.), Matejko (L.), Korczyński und Koźniewski, Natürl. Farbstoffe 1260.
Pictet (A.) und Rilliet (A.), Einw. von Formaldehyd u. Methylenchlorid auf Pyrrol 1261.
Keane (Ch. A.) und Nicholls (W. W. S.), Kondens. von Salicylamid u. Arylaldehyden 1262.
Acree (S. F.), Salze tautomerer Verbb.; Urazole 1262.
Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), 1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure 1263.
Curtius (Th.) und Welde (E.), Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids 1263.
Meyer (H.), Sterische Behinderungen bei alkylsubstit. Cinchoninsäuren 1264. — Alkylwanderungen in der Pyridinreihe 1265.
Ornstein (G.), β-Methyl- und β-Methyl-α-oxycinchoninsäure 1267.
Pictet (A.) und Jenny (G.), Brucinoxyd 1269.
Burrows (H.) u. Keane (Ch. A.), Kondens. von Diäthylmalonamid mit Aldehyden 1270.
Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Hydrolyse der 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure 1270.
Rosenfeld (L.), Hydrolyt. Spaltungsprodd. des Caseoplasteins 1271.

Physiologische Chemie.

Pollacci (G.), Entdeckung des Formaldehyds in den Pflanzen 1272.
Battandier (J. A.), Campher und Campherbäume in Algier 1272.
Perkin (A. G.) und Bloxam (W. P.), Bestandteile des natürl. Indigos 1272.
Perkin (A. G.), Isatin in Javaindigo 1273.
Fernau (A.), Sklererythrinrk. in Extrakten von Fungus secalis 1273.
Kobert, Jute und ihr Samen 1273.
Czerkis (M.), Cannabinol 1274.
Bacon (R. F.) und Marshall (H. T.), Toxische Wrkg. des Saponins 1274.
Bacon (R. F.), Physiologisch wirksame Bestandteile v. Heilpflanzen der Philippinen 1274.
Stoklasa (J.), Ernest (A.) u. Chocenský (K.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen; Isolierung der Atmungsenzyme 1275.
Wiechowski (W.), Chem. und biolog. Unters. überlebender Organe 1275.
Wiechowski (W.) und Wiener (H.), Harnsäurezerstörendes Ferment der Rinderniere und Hundeleber 1275.
Loeb (O.) und Michaud (L.), Verteilung des Jods bei tuberkulösen Tieren 1276.
Loeb (L.), Blutgerinnung 1276.
Cousin (H.), Stickstoffhaltige Spaltungsprodd. des Cephalins 1276.

Lukomnik (J.), Plasteine 1277.
Bertrand (G.) u. Weisweiller (G.), Einw. des bulgarischen Ferments auf die Milch 1277.
Bredig (G.), Anorgan. Fermente und organ. Enzyme 1278.
Müller (M.), Nährwrkg. im Heu enthaltener Nichteiweiße 1278.
Long (J. H.), Peptische Verdauung der Caseine 1278.

Agrikulturchemie.

Koch (A.) und Lüken (G.), Veränderung eines leichten Sandbodens durch Sterilisation 1279.
Stutzer (A.), Wrkg. von Kalksalpeter 1279. — Wrkg. von Nitrit und Impferde auf Sojabohnen 1279. — Wrkg. v. $(NH_4)_2SO_4$ bei Ggw. v. organ. Subst. u. $CaCO_3$ im Boden 1280.
Süchting (H.), Wrkg. von Chilesalpeter und $(NH_4)_2SO_4$ 1280.
Densch, Einfluß der Bodenfeuchtigkeit und Stickstoffdüngung auf Stärke und Stickstoffsubstanz der Gerste 1280.

Mineralogische und geologische Chemie.

Klemm (G.), Gneise u. metamorphe Schiefer 1281.
Popp (M.), Analysen der Heilquellen des Stahlbades Bibra 1281.
Ebler (E.), Arsengehalt der Maxquelle 1281.
von Sury (J.), Radioaktivität v. Schweizerischen Mineralquellen 1282.

Analytische Chemie.

Neveu (R.), Ureometer 1283.
Gill (A. H.), Apparate zur Prüfung v. Ölen auf Selbstentzündlichkeit 1284.
Christensen (P.), Stickstofffreie Extraktstoffe in Ölkuchen 1284.
Carulla (F. J. R.), Normal-NH_3-Lsgg. 1284.
Rupp (E.) und Kost (J.), Wertbest. jodidhaltiger Präparate 1284.
Bougault (J.), Kermes 1285.
Pellet (H.), Titrimetr. Best. des Kalkes in den Prodd. der Zuckerraffinerie 1285.
Bettendorff (A.) u. Kayser (H.), Trennung der Erden der Yttriumgruppe 1285.
Lührig (H.) und Becker (W.), Best. des Mn im Trinkwasser 1287.
Fournier (A.), Nachweis des Goldes auf nassem Wege in goldführenden Sanden 1287.
Pellet (L.), Best. der Rohfaser 1287
Robart (J.), Reinheitsquotient; Salzquotient und Verhältnis der organ. Subst. zur Asche 1288.
Bates (F.) u. Blake (I. C.), Einfl. des bas. Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wss. Lsg. 1288.
Bialon (O.), Rahmfettbest. 1288.
Hals (S.) u. Klykken (O. B.), Fettbest. in kondensierter Milch 1288.
Rocques (X.), Analyse von Alkoholen und Branntweinen 1288.
Bergtheil (C.) u. Briggs (R. V.), Best. des Indigos im Handelsindigo 1289.
Cuniasse (L.), Absinthöl 1289.
Rundschreiben des Reichskanzlers: Unters. von Zündwaren auf einen Gehalt v. weißem oder gelbem P 1290.

Technische Chemie.

Dzierzgowsky (S. K.), Theorie künstlicher biolog. Filter 1290.
Neumann (M.), Gloverturmprozeß 1291.
Lunge (G.), Vorgänge im Gloverturm und den Bleikammern 1291.
Frankland (P. F.), Verwert. des atmosphär. N 1291.
Truchot (P.), Oxydierendes Rösten des Pyrits und der Blende; mechan. Röstöfen 1291.
Vondráček (R.), Sulfatisierende Röstung der sulfidischen Erze 1292.
Soliman (G.), Spezialstahle 1292.
Descamps (L.), Hydrosulfide in der Zuckerraffinerie und Brennerei 1292.
Pellet (H.), Braune Zucker 1292.
Pellet (H.) u. Fribourg (Ch.), Ultramarinblau 1292.
Kaiser, Wassergas 1293.
John (A.), Umsetzungen und Zerstörungen durch galvan. Ströme 1293.

Patente.

Kingsley (G. E.), Einrichtung zur Aufschließung von Erzen, bes. Schwefelerzen 1293*.
Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. u. Naschold (W.), Darst. v. Pinenhydrochlorid 1293*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol 1294*.
Reissert (A.), Darst. einer Hg-Verb. aus o-Nitrotoluol 1294*. — Darst. einer Diquecksilberverb. aus o-Nitrotoluol 1295*.
Wotherspoon (W.), Darst. löslicher Stärke 1295*.
Höring (P.), Darst. v. 3-Methyl- u. 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin 1295*.

Bibliographie 1296.

Namenregister.

Acree, S. F. 1262.
Antonow, G. 1234.
Bacon, R. F. 1274.
Barrows, H. 1270.
Barus, C. 1237.
Basset, H. 1245.
Basset jun., H. 1241.
Bates, F. 1288.
Battandier, J. A. 1272.
Battelli, A. 1237.
Beck, K. 1235.
Becker, W. 1285.
Beckmann, E. 1283.
Benary, E. 1249.
Bergtheil, C. 1289.
Bertrand, G. 1277.
Bettendorff, A. 1285.
Bialon, O. 1288.
Blackman, Ph. 1240.
Blake, I. C. 1288.
Bloxam, W. P. 1272.
Boehringer, C. F. & Söhne 1294.
Bougault, J. 1285.
Bredig, G. 1278.
Briggs, R. V. 1289.
Carulla, F. J. R. 1284.
Caudwell, B. 1233.
Chella, S. 1237.
Chem. Fabrik Uerdingen Lienau & Co. 1295.
Chocenský, K. 1275.
Christensen, P. 1284.
Coblentz, W. W. 1238.
de Coppet, L. C. 1236.
Couchet, Ch. 1240.
Cousin, H. 1276.
Cuniasse, L. 1289.

Curtius, Th. 1263. 1270.
Czerkis, M. 1274.
Darapsky, A. 1263. 1270.
Densch 1280.
Descamps, L. 1292.
Drepper, F. 1238.
Dzierzgowsky, S. K. 1290.
Ebbinghaus, K. 1235.
Ebler, E. 1281.
Ernest, A. 1275.
Fernau, A. 1273.
Fischer, F. 1240.
Fournier, A. 1287.
Frankland, P. F. 1291.
Fredenhagen, C. 1239.
Fribourg, Ch. 1292.
Fröhlich, F. 1251. 1252.
v. Geitler, J. R. 1240.
Gill, A. H. 1284.
Gillièron, E. 1259.
Grognot, L. 1257.
Gruner, B. 1243.
Gyr, J. 1257.
Hals, S. 1288.
Hoering, P. 1254.
Höring, P. 1296.
Holborn, L. 1239.
Jehn, C. 1242.
Jenny, G. 1269.
John, A. 1293.
Jones, H. C. 1242.
Kaiser 1293.
Kayser, H. 1287.
Keane, Ch. A. 1262. 1270.
Khotinsky, E. 1246.
Kingsley, G. E. 1294.
Klemm, G. 1281.
Klever, H. W. 1260.
Klykken, O. B. 1288.
Kobert 1273.
Koch, A. 1279.
Kost, J. 1284.
Korczyński 1260. 1261.
Koźniewski, P. 1261.
Kremann, R. 1253.
Kurnakow, N. 1243. 1244.
Ladenburg, R. 1236.
Lemoine, G. 1246.
Loeb, O. 1276.
Long, J. H. 1278.
Lührig, H. 1287.
Lüken, G. 1279.
Lukomnik, J. 1277.
Lunge, G. 1291.
Madelung, E. 1237.
Magnusson, J. P. 1240.
Marchlewski, L. 1260.
Marshall, H. T. 1274.
Matejko, L. 1260.
Meyer, H. 1248. 1264. 1265.
Michaud, L. 1276.
Moissan, H. 1243.
Müller, E. 1263. 1270.
Müller, M. 1278.
Naschold, W. 1295.
Némirowsky, G. 1240.
Neumann, M. 1291.
Neustädter, V. 1247.
Neven, R. 1283.
Nicholls, W. W. S. 1262.
Occhialini, A. 1237.
Ornstein, G. 1267.
Paul, D. Mc L. 1250.
Pellet, H. 1285 1292.
Pelet, L. 1259. 1287.
Perkin, A. G. 1272. 1273.
Pictet, A. 1246. 1261. 1269.
Piutti, A. 1253.
Podkopajew, N. 1244.
Pollacci, G. 1272.
Popp, M. 1281.
Purdie, Th. 1250.
Puschin, N. 1243.
Reissert, A. 1294. 1295.
Billiet, A. 1261.
Robart, J. 1288.
Rocques, X. 1289.
Rosenfeld, L. 1271.
Rupp, E. 1284.
Šebor, J. 1237.
Senderens, J. B. 1245.
Shukow, J. 1243.
Šimek, L. 1237.
Soliman, G. 1292.
Stark, J. 1238.
Staudinger, H. 1259. 1260.
Stoklasa, J. 1275.
Stutzer, A. 1279. 1280.
Süchting, H. 1280.
von Sury, J. 1282.
Thiele, J. 1233.
Thomas, V. 1248.
Treitschke, W. 1235.
Truchot, P. 1291.
Tutin, F. 1256.
Uhler, H. S. 1242.
Valentiner, S. 1239.
Vondráček, R. 1292.
Wedekind, E. 1251. 1252.
Weisweiller, G. 1277.
Welde, E. 1263.
Wiechowski, W. 1250. 1275.
Wiener, H. 1275.
Wissenschaftl. Institut f. Laboratoriumsbedarf 1233.
Wotherspoon, W. 1296.
Young, G. 1233.
Zemplén, G. 1234.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

11. April 1907.

6b. P. 17668. **Gärverfahren, insbesondere für Bier.** The Pfaudler Co., Rochester, V. St. A. 21/9. 1905.

12o. F. 21429. **Monojodfettsäuren.** Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld 8/8. 1906.

12q. F. 22141. **Anthrachinonreihe,** Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/8. 1906.

18a. M. 25969. **Eisen,** Verfahren zur Erzeugung schmiedbaren — unmittelbar aus Erz, welches durch einen reduzierenden Gasstrom zu Eisenschwamm reduziert worden ist. Montague Moore, Melbourne und Thomas James Heskett, Brunswick, Austr. 17/8. 1904.

22b. F. 21504. **Farbstoffe der Anthracenreihe,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 17/3. 1906.

53i. Sch. 24573. **Proteosenlösung,** Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten —. Dr Karl Schwickerath, Bonn. 6/11. 1905.

78c. W. 18507. **Dynamit,** Verfahren zur Herstellung von wettersicherem —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. 18/12. 1901.

15. April 1907.

12i. C. 15237. **Arsen,** Verfahren zum Entfernen des — aus Flüssigkeiten und Gasen, in denen das Arsen als Chlorid oder Fluorid vorhanden ist. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 22/12. 1906.

12p. B. 43031. **Indoxyl,** Verfahren zur Darstellung von — und dessen Homologen, Analogen und Derivaten. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/5. 1906.

12p. F. 21557. **Silberverbindungen der Nucleinsäuren,** Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen — u. deren Formaldehydderivaten. Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27/3. 1906.

Klasse:

12q. H. 35814. **Kondensationsprodukte aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxylverbindungen,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Herm. Hildebrandt, Halle a. S. 26/7. 1905.

22d. C. 10886. **Schwefelfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung blauer direkt färbender —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 14/12. 1901.

23a. C. 14490. **Fettstoffe,** Verfahren zum Reinigen von — aller Art sowie von Wachsen und Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen. Dr. Alfred Chatelan und Dr. Paul Spieß, Leipzig-Schleußig. 29/8. 1906.

23e. B. 43919. **Seifen,** Verfahren zur Herstellung von desinfizierenden — unter Verwendung von Paraformaldehyd. Simon Berliner, Beuthen O.-S. 22/8. 1906.

26a. E. 10882. **Methan,** Verfahren zur Erzeugung eines an — reichen Gases durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beiden über metallisches Nickel. Herbert Samuel Elworthy, St. Albans, Grafsch. Herts, England, und Ernest Henry Williamson, London. 18/5. 1905.

29b. L. 20597. **Celluloseverbindungen,** Verfahren zur Herstellung von geformten — aus aliphatischen Celluloseestern. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 2/2. 1905.

30h. L. 22894 und 23782. **Eisenpräparat,** Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen —; Zus. z. Pat. 178018. Dr. Ernst Laves, Hannover. 4/7. 1906 u. 1/7. 1906.

40a. L. 20874. **Kupfer, Zink, Cadmium, Silber, Nickel, Kobalt, Wolfram,** Verfahren zur Gewinnung von — aus ihren kohlensauren oder oxydischen Erzen in Form von Hydroxyden. Denis Lance Paris. 28/3. 1905.

40c. G. 22994 **Nickelerze,** Verfahren zur Verarbeitung von Garnierit und ähnlich zusammengesetzten — auf kupferfreies Nickel. Dr. Emil Günther u. Rudolf Franke, Eisleben. 2/5. 1906.

Deutsche Ton- & Steinzeugwerke A.-G.,
Berlin-Charlottenburg,
Berliner Strasse 22b.

Regenerationsanlagen.

Brechweinstein, Selenpräparate,
Fluorsalze, Metalloxyde, Tannin.

Antimondoppelsalz.

Synthet. Riechstoffe. — Vanadinpräparate.

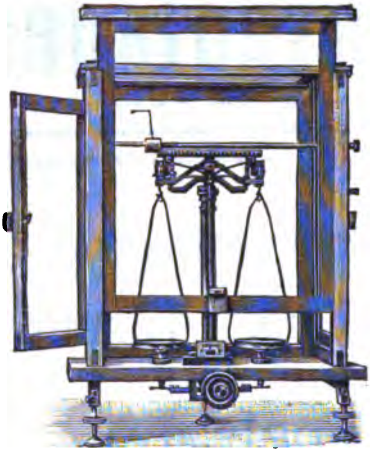
Chem. Werke Schuster & Wilhelmy,
Akt.-Ges., **Görlitz.**

Franz Clouth
Rheinische Gummiwarenfabrik mit beschränkter Haftung
Köln-Nippes.

Spezialitäten für chemische Fabriken:
Gummi- und Guttapercha-Waren, Zentrifugen-Auskleidungen, Hahnen, Hartgummi-Rohre, Pumpen, Säureballon-Entleerungs-Apparate, Schläuche, Treibriemen, Wasserdichte Decken.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

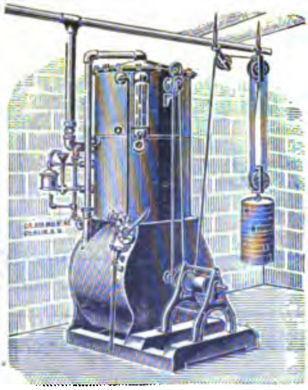
Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original - Sartorius - Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. *BERLIN NW.* *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [189]
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.
Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.
Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D.R.G.M.
Viele andere Neuheiten!

Braunstein bis 95 %, Flußspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von W. Preyer.
104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Wer verkauft Amid
zur Saccharinfabrikation, um Kalihypermangan z. ersparen u. Maskieren der Süßigkeit. Offert. sub. „Cala" an die Ann.-Exp. L. u. E. Metzl & Co., Warschau erbeten. [174]

---

[154]

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 17. 24. April.

Apparate.

Ernst Beckmann, *Färben von Flammen für das analytische Praktikum.* Der Inhalt dieser Mitteilung deckt sich im wesentlichen mit der S. 782 wiedergegebenen Abhandlung. Vf. hebt die Vorzüge seiner neuen Methode der Flammenfärbung gegenüber der üblichen Platindrahtmethode für das analytische Praktikum hervor und beschreibt noch einige andere, im Original abgebildete Brenner und Versuchsanordnungen, die auf dem früher beschriebenen Prinzip beruhen. Den von Formánek (Qualit. Spektralanalyse anorg. und org. Körper, 2. Aufl., Berlin 1905, S. 69) erhobenen Einwand, daß die Flüssigkeitsnebel die Flamme stark abkühlten, wodurch die Intentität mancher Spektra leide, erklärt er für hinfällig. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 561—65. 5/4. [13/2.] Vortrag vor der Chem. Gesellsch. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Hahn.

Johannes Thiele, *Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung.* Der App., Fig. 44, besteht aus einem Rohr von ca. 2 cm Weite und 12 cm Länge, an welches ein Bogen von 1 cm Weite so angesetzt ist, daß er das untere Ende des Rohres mit der Mitte verbindet. Man füllt so viel H_2SO_4 ein, daß sie die obere Mündung des Bogens gerade sperrt, wenn das Thermometergefäß sich etwa in der Mitte zwischen den Schenkeln des Bogens befindet. Erhitzt man jetzt die Krümmung des Bogens, so beginnt H_2SO_4 im Apparat zu zirkulieren, bewegt sich im Rohr von oben nach unten und bewirkt ein sehr gleichmäßiges Steigen des Thermometers. Der App. heizt sich schnell an, geht wenig nach, kühlt schnell wieder ab und ist nicht zerbrechlicher als die anderen Apparate. Bei raschem Anheizen schmelzen wegen des Temperaturgefälles der Säure von oben nach unten zuerst die im oberen Teil der Capillare haftenden Stäubchen und zeigen die Nähe des Schmelzpunktes an. — Zu beziehen von Karl Kramer, Freiburg i/B. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 996—97. 23/3. [27/2.]) Bloch.

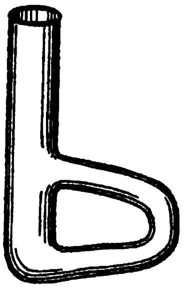


Fig. 44.

Wissenschaftliches Institut für Laboratoriumsbedarf, *Induktorium nach Ostwald mit Vorschaltwiderstand für Leitfähigkeitsmessungen.* Die wesentlichste Neuerung besteht darin, daß auf demselben Brett mit dem Induktorium ein bequem regulierbarer Widerstand montiert ist, mit dessen Hilfe man den Ton des Telephons auf stets gleiche Stärke einstellen kann. (Chem.-Ztg. **31**. 302. 20/3. Leipzig.) Sackur.

G. Young und **B. Caudwell**, *Apparat zur Erzeugung von Kohlendioxyd bei der Stickstoffbestimmung organischer Körper nach der absoluten Methode.* Der App. dient zur Darst. von CO_2 aus H_2SO_4 und konz. K_2CO_3-Lsg. Er besteht aus einer

großen dreihalsigen WOULFFschen Flasche, die mit Schwefelsäure (aus gleichem Volumen konz. H_2SO_4 und W.) beschickt wird. Die beiden äußeren Tuben tragen das mittels Hahn verschließbare Absaugrohr und ein unter Quecksilber endigendes Glasrohr, das als Manometer dient. Durch den mittleren Hals wird ein unten verschlossenes, mit etwas Hg gefülltes, weiteres Rohr eingesenkt, welches mittels eines Stopfens den mit der K_2CO_3-Lsg. (D. 1,45—1,5) gefüllten Tropftrichter trägt, dessen unteres Ende in das Hg hineinragt. Die K_2CO_3-Lsg. fließt aus dem Tropftrichter in das weitere Rohr, in welchem sie bis zu einem dicht unter dem Flaschenhalse angebrachten Überlaufloch ansteigen muß, ehe ein Eintropfen in die H_2SO_4 stattfinden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 184—85. 15/3. [4/2.*].) FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Géza Zemplén, *Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen II.* (Fortsetzung von Ann. der Physik [4] **20**. 783; C. **1906**. II. 844.) Der Vf. prüft an der Hand von Experimentaldaten anderer Forscher seine Formel nach, in der das Mol.-Gew. der Lsg. unter Berücksichtigung der Assoziation des W. und der Dissoziation des Gel. nach der Mischungsregel berechnet ist. GRABOWSKY und PAHN (Diss. Königsberg 1904, bezw. 1906) hatten für den Temperaturkoeffizienten nach EÖTVÖS anomale Werte gefunden, weil sie das Mol.-Gew. des W. einfach = 18 setzten. Es liegen Daten über Chlorid-, Sulfat- und Nitratlsgg. vor. Aus allen Daten ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten statt des universellen Wertes 2,1 im Mittel 2,09 bei Berücksichtigung der Dissoziation, 2,54 ohne die Berücksichtigung; im letzteren Fall sind auch die Abweichungen vom Mittel größer. Doch ist zu bemerken, daß zum Teil sehr konz. Lsgg. (20—40%) benutzt worden sind. Das EÖTVÖSsche Gesetz, schließt der Vf., ist in der angegebenen Form auf Lsgg. anwendbar wie auf homogene Fll. Der Assoziationsgrad des W. bleibt bei dem Lösungsvorgang unverändert. (Ann. der Physik [4] **22**. 391—96. 5/2. 1907. [24/12. 1906.] Selmeczbánya [Ungarn]. Hochsch. f. Forstwissensch.) W. A. ROTH-Greifsw.

G. Antonow, *Über die Oberflächenspannung in der kritischen Gegend der Lösungen.* Vf. hatte nach dem von KISTIAKOWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 80; C. **1902**. I. 1289) modifizierten RAMSAYschen Verf. die Oberflächenspannungen (α) der Gemische von Anilin mit Amylen (krit. Lösungstemperatur 23,85°) und von Isobuttersäure mit W. (krit. Lösungstemperatur 25,6°) bestimmt und dabei folgende Werte erhalten:

Für Anilin + Amylen bei 19,3°.

Gew.-% Anilin . .	0	20,76	40,61	56,96	64,52	75,79	86,44	100
$\alpha \frac{Dyn}{Cent}$	17,11	18,33	18,42	18,52	18,29	19,82	24,51	43,17.

Für Isobuttersäure + Wasser bei 26,2°.

Gew.-% Isobuttersäure . .	0	16,01	22,31	32,19	48,73	65,51	100
$\alpha \frac{Dyn}{Cent}$	70	26,57	26,03	25,98	25,93	25,99	23,95.

Für Isobuttersäure + Wasser bei 22°.

Gew.-% Isobuttersäure . . .	16,01	20,07	22,31	48,73	65,51
$\alpha \frac{Dyn}{Cent}$	26,71	26,02	26,06	26,02	26,97.

Aus dem Vergleich dieser Daten mit den Dampfdruckmessungen der betreffen-

den Lsgg. von D. KONOWALOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 738; C. **1903** I. 551) zieht Vf. den Schluß, 1. daß sowohl die Dampfdruckkurven wie auch die Oberflächenspannungskurven binärer Flüssigkeitsgemische in der kritischen Gegend parallel der Konzentrationsachse verlaufen und 2., daß die koexistenten Phasen eines binären Flüssigkeitsgemisches in der kritischen Gegend gleiche Oberflächenspannungen aufweisen. Dieser letzte Schluß steht in einem Widerspruch zu den Ansichten von OSTWALD (Lehrb. d. allg. Chem. **2**. 824) und WHATMOUGH (Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 181; C. **1902**. I. 92), nach welchen die Oberflächenspannungen koexistenter Flüssigkeitsphasen erst bei ihrer kritischen Lösungstemperatur einander gleich werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1258—66. 18/3. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

K. Beck u. **K. Ebbinghaus**, *Beiträge zur Bestimmung der inneren Reibung.* A. Über Einwirkung von Suspensionen und Emulsionen auf die Konstante der relativen inneren Reibung. Um diese Einw. zu untersuchen, wird in OSTWALDschen Viscositätsröhren die innere Reibung von Suspensionen von *Ricinusöl* in W. bei 25° gemessen. Eine Suspension bis zur Konzentration von 10% hat keinen Einfluß auf die Konstante der inneren Reibung des W. Konzentriertere Suspensionen aber sind nicht haltbar. — Um die Frage zu entscheiden, werden Emulsionen von *Ricinusöl* in W. mit Hilfe von Gummi arabicum nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches hergestellt und deren innere Reibung mit derjenigen von reiner kolloidaler Gummilsg. verglichen. Die innere Reibung steigt hier von Anfang an stark mit dem Gehalt der Emulsion an Öl und nimmt z. B. für 20% Ricinusölzusatz um ca. 40% zu.

B. Die relative innere Reibung des Chloroforms. Für Fll. von hoher D. und geringer Viscosität gibt die übliche Methode zur Best. der inneren Reibung leicht zu hohe Werte, wenn nicht besonders enge Capillaren verwendet werden. Die Verss. der Vff. mit *Chloroform* zeigen, daß der erhaltene Wert für die innere Reibung mit zunehmender Capillarweite wächst. Andererseits haben sehr enge Capillaren den Nachteil, daß sie sich leicht verstopfen. Man kann auch bei weiten Capillaren die Durchflußzeit vergrößern, also die Wrkg. der Gravitation kompensieren, wenn man den Fll. einen bestimmten vergleichbaren Druck entgegensetzt. Dafür verwenden Vff. den Druckapp. von BECK u. HIRSCH (Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 643; C. **1904**. II. 579). So erhält man für die Viscosität von *Chloroform* auch in weiteren Capillaren richtige Werte. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 409—19. 15/3. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) BRILL.

K. Beck, W. Treitschke und **K. Ebbinghaus**, *Beiträge zur relativen inneren Reibung.* I. Über die innere Reibung isomorpher Gemische. Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 652; C **1904** II. 579) gefundene Regel, daß die innere Reibung von isomorphen Gemischen eine lineare Funktion ihrer Zus. sei, wird an Gemischen von *p-Dichlorbenzol* + *p-Dibrombenzol*, *p-Chlorbrombenzol* + *p-Dibrombenzol*, *p-Chlorbrombenzol* + *p-Dichlorbenzol* geprüft u. mit geringen Abweichungen bestätigt gefunden. Für *Quecksilberbromid* u. *Quecksilberjodid* werden die inneren Reibungen im BODENSTEINschen Paraffinthermostaten bei den FF. bestimmt; die innere Reibung der Mischung beider Salze mit dem tiefsten F. (59 Mole $HgBr_2$: 41 Molen HgJ_2) stimmt mit der nach der obigen Regel berechneten gut überein.

II. Die innere Reibung geschmolzenen oktaedrischen Schwefels wird durch Zusatz von amorphem S erhöht. Die bezüglichen Unterss. von HOFFMANN u. ROTHE (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 113; C. **1906**. I. 1219) werden bestätigt.

III. Die relative innere Reibung als Erkennungsmittel des in einer Schmelze bestehenden Gleichgewichts. PHILIP (Proceedings Chem. Soc.

19. 143; C. **1905**. II. 7) hat nachgewiesen, daß die Gemische äquimolekularer Mengen von *p-Toluidin* + *Phenol*, *p-Toluidin* + *α-Naphthol*, *α-Naphthylamin* + *Phenol* wirkliche Verbb. sind, und TREITSCHKE (Dissertation, Leipzig 1905) hat gezeigt, daß diese Verbb. auch im fl. Zustand vorhanden, aber weitgehend dissoziiert sind. Der Zerfall dieser Verbb. in ihre Komponenten wird nun durch Best. der inneren Reibung der Gemische bei steigenden Temperaturen verfolgt. Die so erhaltenen Kurven nähern sich immer mehr den Kurven, die man aus dem Durchschnitt der Reibungswerte der einzelnen Komponenten für die verschiedenen Temperaturen berechnen kann. Bei derjenigen Temperatur, bei der die Verb. vollständig in ihre Komponenten dissoziiert ist, müssen die Kurven zusammenfallen. Das ist bei der Verb. *p-Toluidin-Phenol* bei ca. 75°, bei der Verb. *α-Naphthylamin-Phenol* bei ca. 85° annähernd der Fall. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 425—41. 15/3. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) BRILL.

Rudolf Ladenburg, *Über die innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit vom Druck*. Nach STOKES läßt sich aus der Größe, der Geschwindigkeit und der D. einer in einer zähen Fl. mit konstanter Geschwindigkeit fallenden Kugel die innere Reibung der Fl. berechnen, wenn gewisse Bedingungen innegehalten werden. Das STOKESsche Gesetz ist von J. J. THOMSON zur Best. der Ladung von Gasionen benutzt worden. Der Vf. prüft das STOKESsche Gesetz nach, wobei er Stahlkugeln u. „venetianisches Terpentinöl" (filtrierte Lsg. von 3 Teilen Kolophonium in einem Teil Terpentinöl) verwendet. Die Fallzeit ist von der Röhrenweite, die Viscosität von der Temperatur stark abhängig. Ein Vergleich mit Werten, welche nach der POISEUILLEschen Methode erhalten werden, zeigt, daß das STOKESsche Gesetz bei der Best. des absoluten Reibungskoeffizienten wegen des Einflusses der Gefäßwände versagt, während das POISEUILLEsche Gesetz bis auf 1°/₀ gilt, obwohl die Zähigkeit der Fl. ca. 10⁵ mal so groß ist wie die von W. Der Einfluß der Gefäßwand bei der STOKESschen Methode läßt sich berechnen, abgesehen davon ist die Methode zur Bestimmung des relativen Reibungskoeffizienten brauchbar und wird vom Vf. zum Studium des Druckeinflusses verwendet. Die Viscosität ändert sich im vorliegenden Fall um ca. 25°/₀ pro Grad, und für 100 Atmosphären um 100°/₀. Die Änderungen steigen mit abnehmender Temperatur und mit wachsendem Druck stark an. Die starke Veränderlichkeit ist nicht durch reine Dichtigkeitsänderung zu erklären. (Ann. der Physik [4] **22**. 287 bis 309. 5/2. 1907. [25/11. 1906.] München-Cambrigde.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. C. de Coppet, *Untersuchung über die Überschmelzung und Übersättigung*. Vf. hat im Jahre 1875 eine kinetische Theorie der Unterkühlung von Schmelzen und konz. Lösungen entwickelt (Ann Chim. et Phys. [5] **6**. 275), die im Laufe der Zeit mehrfach angegriffen worden ist. Diese Theorie hatte zu den Folgerungen geführt, daß 1. die zur vollständigen Krystallisation nötige Zeit im Mittel ceteris paribus um so kürzer ist, je tiefer die Temperatur ist, und 2. umgekehrt proportional der unterkühlten Masse ist. Die letzte Folgerung war durch die Erfahrungen nicht bestätigt worden, weil die Theorie in ihrer ersten Form keine Rücksicht auf etwa vorhandene Fremdkörper, z. B. Staub, und auf die Gefäßwand genommen hatte. Die kinetische Theorie bietet jedoch genügend Raum für eine geeignete Erweiterung. Die von OSTWALD erhobenen Einwürfe scheinen dem Vf. nicht stichhaltig zu sein.

Der weitere Ausbau der kinetischen Theorie ergibt mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß die Neigung einer unterkühlten Fl. zur spontanen Krystallisation mit abnehmender Temperatur bis zu einem Maximum zunehmen und dann wieder abnehmen muß, was TAMMANN auch verifiziert hat. Der Zeitraum, während

dessen sich eine unterkühlte Schmelze halten kann, kann unter Umständen sehr groß werden.

Die Verss. des Vf., die durchweg seine Theorie bestätigen, wurden mit *Salol*, *Natriumbromid* und *-sulfat* ausgeführt. Ihre Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. Salol kann im überschmolzenen Zustande mehrere Jahre gehalten werden. Im allgemeinen war die Krystallisationsgeschwindigkeit um so geringer, je höher das Salol vorher erhitzt war. Lösungen von $NaBr_2 2H_2O$, die bei 30° gesättigt waren, konnten bis 5° unterkühlt werden. Zwischen dem labilen und metastabilen Zustand gibt es nur einen allmählichen Übergang. Dasselbe wurde bei den übersättigten Lösungen des Deka- und Heptahydrats des Na_2SO_4 gefunden. Die Gesamtdauer der Erstarrung konnte niemals als eindeutige Funktion der Masse dargestellt werden. Rührung begünstigt nur die Krystallisation des Natriumsulfats, und auch nur bei tiefen Temperaturen. Vf. kann sich auf Grund seiner Versuche der Ansicht von Miers und Isaac (Journ. Chem. Soc. London **89**. 413; C. **1906**. I. 1075), die den plötzlichen Übergang des metastabilen in den labilen Zustand durch das Auftreten eines Regens von Krystallen nachgewiesen zu haben glauben, nicht anschließen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 457—527. April.) Sackur.

J. Šebor und **L. Šimek**, *Über elektrolytische Gleichrichtung vom Wechselstrom.* 4 kleine Aluminiumzellen, die mit konz. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. gefüllt waren, wurden in der üblichen Weise an Wechselstrom geschaltet; dessen Wattaufwand und die elektrischen Größen des Gleichstromes wurden gemessen. Der Nutzeffekt wächst mit der Spannung des entstehenden Gleichstromes, er ist in Lsgg. von Kaliumdichromat am höchsten, allerdings ist die erreichbare Spannung in Natriumphosphat größer. Der Verlust an Energie ist zum Teil durch die Kondensatorwirkung der Zelle bedingt. Die Reinheit des Al ist von großem Einfluß auf die kritische Spannung, durch Legierung wird sie im allgemeinen erniedrigt, doch hängt die Größe dieser Erscheinung auch von der Natur des Elektrolyten ab. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 113—15. 29/3. [13/3.].) Sackur.

E. Madelung, *Die Durchschlagsfähigkeit hoher Vakua.* Die Verss., deren Einzelheiten vorwiegend physikalisches Interesse haben, führen zu folgenden Resultaten: Die Funkenspannung scheint im hohen Vakuum einen der Schlagweite proportionalen Grenzwert zu erreichen. Die Durchschlagsfestigkeit des Vakuums steigt nicht über 40000 Volt pro mm. Mit zunehmendem Druck steigt sie anfangs, um dann wieder zu sinken, wobei obige Proportionalität nicht mehr gilt. Zwischen Spitze u. Platte ist die Funkenspannung ceteris paribus wesentlich höher wie zwischen zwei Platten. Das Paschensche Gesetz, daß die Funkenspannung eine Funktion des Prod. aus dem Gasdruck u. dem kleinsten Elektrodenabstand ist, gilt in dem untersuchten Bereich nicht mehr. (Physikal. Ztschr. **8**. 68—72. 1/2. 1907. [Dez. 1906.] Straßburg i/E. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Carl Barus, *Zeitliche Veränderungen der kolloidalen Kernbildungen in staubfreier feuchter Luft.* (Forts. von Amer. Journ. Science, Silliman [4] **22**. 136; C. **1906**. II. 1102.) Die Zahl der Kerne, die in staubfreier feuchter Luft bei der Nebelbildung mitgerissen werden, ist bei niedrigem Luftdruck weit größer als bei hohem. Gleichzeitige Veränderungen der Kernbildung und der Ionisation zeigen keinen sichtbaren Zusammenhang. Die Einzelheiten der Verss. bieten nur rein physikali-Interesse. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **23**. 202—10. März. Brown Univ. Providence R. I.) Sackur.

A. Battelli, **A. Occhialini** u. **S. Chella**, *Untersuchungen über Radioaktivität*

Die Vff. setzen die Unterss. über die Radioaktivität der Quellgase von S. Giuliano (Toscana) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 262; C. **1906**. II. 1753) fort. Die Radioaktivität des W. ist ganz auf Rechnung des gel. Gases (ca. 100 ccm im Liter, davon ca. 12 ccm „Stickstoff") zu setzen. Das Gas wird in einem Gasometer sich selbst überlassen und die Zerstreuung Tag für Tag gemessen. Die Radioaktivität der Gase sinkt in 8 Tagen 15 Stdn. auf die Hälfte, während die Zeitkonstante des Ra 5 Tage 13 Stdn. beträgt. Für die induzierte Radioaktivität finden die Vff. als Halbierungszeit 54 Min. (Ra 41). Die durch Erhitzen aus dem W. ausgetriebenen Gase werden vom Wasserdampf und der Hauptmenge der Kohlensäure (ca. 85%) durch Kondensation befreit und mit NaOH und H_2SO_4 gewaschen. Später wird das Quellw. in einem Gefäß, das auf höherem Niveau steht, von den Gasen befreit. Der stetige Gasstrom wird nach dem Entfernen von H_2O und CO_2 durch ein Reagensglas gepumpt, das mit fl. Luft gekühlt wird und innen mit Sidotblende ausgekleidet ist. Die (sehr flüchtige und rasch diffundierende) Emanation bringt die Blende zum starken Leuchten. Das gleiche Resultat ergibt sich mit einem Gefäß von der Form eines GEISSLERschen Rohres, das an den Gasometer angeschlossen ist und in seinem unteren Teil mit fl. Luft gekühlt wird. — Die Emanation ähnelt derjenigen von $RaBr_2$-Lsgg., ist aber in den Zeitkonstanten etwas verschieden. Auf die Natur des radioaktiven Materials kann noch kein sicherer Schluß gezogen werden. Dazu sind weitere Unterss. in größerem Maßstabe nötig. (Physikal. Ztschr. 8. 65—68. 1/2. 1907. [18/12. 1906.] Pisa. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Wm. W. Coblentz, *Über selektive Reflexion und anomale Dispersion.* Im Bereich eines Absorptionsstreifens fällt die Reflexionskurve auf der Seite der kurzen Wellenlängen abnorm ab und steigt auf der der langen Wellenlängen abnorm an, während das Reflexionsvermögen sonst mit zunehmender Wellenlänge gleichmäßig abnimmt. Der Vf. bestimmt das Reflexionsvermögen von sibirischem *Graphit*, *Quarz* (senkrecht zur optischen Achse geschnitten) und von *Carborundum*. Höchst charakteristisch verläuft die Reflexionskurve des Quarzes mit den Absorptionsstreifen bei ca. 8 μ und 12,5 μ. Die Carborundumkurve ist einfacher, aber ebenfalls höchst charakteristisch. (Physikal. Ztschr. 8. 85—86. 1/2. 1907. [16/12. 1906.] Washington D. C. Bureau of Standards.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fr. Drepper, *Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation.* Entgegen früheren Angaben läßt sich in den Grenzen der erreichbaren Genauigkeit keine Anomalie der Drehung innerhalb des Absorptionsstreifens nachweisen. Der Vf. untersucht schwache, alkoh. Lsgg. von *Fuchsin* u. *Eosin*. Früher glaubte man, auf beiden Seiten des Absorptionsstreifens ein verschiedenes Vorzeichen der Rotationsanomalie gefunden zu haben. (Physikal. Ztschr. 8. 86—87. 1/2. 1907. [18/12. 1906.] Münster i/W. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Über Absorption und Fluorescenz im Bandenspektrum und über ultraviolette Fluorescenz des Benzols.* Die Träger der Linienspektra der Elemente sind Atome, die eine oder mehrere negative Elektronen verloren haben. Das neutrale System positives Atomion—negatives Elektron scheint bei der Rückbildung zum neutralen Atom ein Bandenspektrum zu emittieren. Die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum veranlaßt eine chemische Rk. (Bindungsänderung) unter Energieaufnahme; die Fluorescenz wird veranlaßt durch eine chemische Rk. (Bindungsänderung) unter Energieabgabe. Träger der Bandenabsorption u. der Fluorescenz sind die einzelnen Phasen dieser Rk. Die in der Bandenabsorption und die in der Fluorescenz begriffenen Moleküle befinden sich chemisch in einem anomalen Zustande. Ihre Zahl kann relativ klein sein. Der lichtelektrische Effekt in einem

Metall oder einer Verb. muß notwendig mit Fluorescenz verbunden sein. — Lichtabsorption in einem Bandenspektrum und Fluorescenz bedingen einander. Allen fluorescierenden Körpern ist die Eigenschaft gemeinsam, daß ihr Absorptionsspektrum ein Bandenspektrum ist. Dieser Satz gilt für alle Substanzen unabhängig von deren Natur und dem Aggregatzustande. Der Vf. verwendet den Satz als heuristisches Prinzip zur Aufsuchung neuer Fälle von Fluorescenz in unsichtbaren Spektralgebieten. Dampfförmiges und gel. *Benzol* besitzt im Ultraviolett zwischen 271 u. 233 $\mu\mu$ sieben Absorptionsbänder. Es bestätigt sich, daß es ebenda Fluorescenzvermögen besitzt. Fortschreitende Kondensation des Benzolringes verschiebt Bandenabsorption und Fluorescenz von kleinerer nach größeren Wellenlängen, wie am Bzl., Naphthalin und Anthracen gezeigt wird.

Für den Nachweis der Fluorescenz gibt es ein durch Probieren herauszufindendes Optimum der Konzentration und Schichtdicke. Als Lichtquelle benutzt der Vf. die Quecksilber-Quarzlampe von Heraeus, als Substanz in *Alkohol gelöstes Benzol.* Das Licht fällt vertikal auf die in einem Reagensglas aus Quarz befindliche Lsg. und wird in einem Quarzspektrographen, dessen Spalt dicht an das Reagensglas geschoben wird, untersucht. Das Niveau der Fl. befindet sich auf der halben Höhe des Spaltes, so daß untereinander die reinen Hg-Linien und das von der Bzl.-Lsg. emittierte Licht photographiert werden. Letzteres Licht enthält in der Tat neue kontinuierliche Streifen, das Fluorescenzspektrum des Bzl., dessen Höhe mit der Konzentration wechselt (Konzentration 0,05—0,50%). Vier Banden mit den Kanten bei 272—292 $\mu\mu$ sind zu konstatieren. Absorptions- und Fluorescenzbanden nehmen in der Richtung von den kürzeren nach den längeren Wellenlinien ab. Das gleiche ist bei allen mit Fluorescenz verkoppelten Absorptionsbanden beobachtet. (Physikal. Ztschr. 8. 81—85. 1/2. [7./1.].) W. A. Roth-Greifsw.

L. Holborn und **S. Valentiner**, *Eine Vergleichung der optischen Temperaturskala mit dem Stickstoffthermometer bis 1600 Grad.* (Ann. der Physik [4] 22. 1 bis 48. 28/12. [1/11.] 1906. — C. 1907. I. 84.) Sackur.

Anorganische Chemie.

C. Fredenhagen, *Die Temperaturstrahlung des Joddampfes.* Paschen hatte auf Grund seiner Verss. mit Wasserdampf und mit Kohlensäure angenommen, daß Banden-Emissionsspektra infolge reiner Temperaturstrahlung entstehen könnten, doch besaßen die ausstrahlenden Gasgemenge eine inhomogene Temperatur. Um Temperaturhomogenität zu erreichen, wird Joddampf in einem 0,7 cm weiten Quarzrohr in einem erheblich größeren elektrischen Ofen erhitzt. Das eine Ende des Quarzrohres ragt in einen Eisenkasten hinein, der mit einem Bunsenbrenner geheizt wird. Bis 1250° erhält man ein vollkommen kontinuierliches Spektrum ohne jede Andeutung eines Bandencharakters. Erzeugt man absichtlich Temperaturdifferenzen u. dadurch zugleich ein Strömen des Dampfes, so erhält man ein deutliches Bandenspektrum. Seine Intensität hängt von den vorhandenen Temperaturdifferenzen ab. Nimmt man an, daß eine selektive Strahlung einer kontinuierlichen gegenüber eine geringere Entropie besitzt, so ist es erklärlich, daß Systeme mit inhomogener Temperatur, also geringerer Entropie, selektiv strahlen. Das Auftreten der Absorptions-, bezw. Emissionsbanden beim Joddampf ist fest verknüpft mit einem Zerfall von Jodmolekülen, bezw. mit einer Wiedervereinigung freier Jodatome. Die Folgerungen werden verallgemeinert. (Kontinuierliche Strahlung — Gleichgewicht; selektive — mangelndes Gleichgewicht; selektive Absorption — Gleichgewichtsstörung; kontinuierliche Absorption — keine Gleichgewichtsstörung, sondern

nur Temperaturerhöhung des absorbierenden Systems.) (Physikal. Ztschr. 8. 89—91. 1/2. 1907. [15/12. 1906.] Leipzig. Theoret.-physikalisches Institut d. Universität.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Franz Fischer, *Über die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.* (Vorläufige Mitteilung nach Versuchen von **E. B. Maxted** u. **G. Iliovici**.) Käufliches *Calciumcarbid*, das etwa 10% $CaCl_2$ enthält, ist ein rasch wirkendes Absorptionsmittel für N, wie auch BREDIG gefunden hat (S. 1095). Es kann daher zweckmäßig zur Darst. von Argon aus Luft benutzt werden. Das Carbidgemisch wird im Vakuum eine Zeitlang auf 800° erhitzt und dann bei dieser Temperatur Luft herübergeleitet. Mit O_2 geht es in CaO und C, mit N_2 in Cyanamid und C über. Durch Zirkulierenlassen unter Zwischenschaltung der üblichen Reinigungsapp. gelangt man bald zu Roh-Argon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1110—11. 23/3.; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 107—8. 22/3. [5/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Josef R. von Geitler, *Über die Absorption und das Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsche Wellen.* Für eine Wellenlänge war nachgewiesen worden, daß sich die nichtmagnetischen Metalle in ihrer Fähigkeit, elektrische Wellen zu dämpfen, nach ihren spezifischen elektrischen Widerständen ordnen. Der Vf. arbeitet mit Wellen von sehr verschiedener Länge, um eine etwaige anomale Absorption nachzuweisen, aber, wie vorauszusehen, ohne Erfolg. Untersucht werden Cu, Zn und Neusilber. (Ann. der Physik [4] **22**. 246—64. 5/2. 1907. [Nov. 1906.] Prag. Physik. Inst. der K. K. Deutschen Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ch. Couchet u. **G. Némirowsky**, *Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat.* Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat durch Gleich- oder Wechselstrom entsteht Nitrit und Oxyd; die Ausbeute ist bei Anwendung von Graphitelektroden am größten und wächst mit steigender Temperatur. Bei Anwendung von Gleichstrom ist sie naturgemäß größer als bei Wechselstrom, sie steigt mit sinkender Spannung. Die Graphitelektroden werden stets angegriffen, u. zwar umsomehr, je höher die Temperatur ist. Offenbar unterstützt die chemische Reduktion durch Graphit die elektrolytische. Auch das freie Alkali wirkt reduzierend nach der Gleichung: $Na_2O + NaNO_3 = Na_2O_2 + NaNO_2$. Daher erhält man bei der Elektrolyse unter Umständen Ausbeuten von 110%. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 115 bis 117. 29/3. [14/3.] Genf. Lab. von Prof. DUPARC.) SACKUR.

Philip Blackman, *Existenz von Ammoniumhydrat.* Vf. hat das Gesetz neu entdeckt, daß für die Äquivalentleitfähigkeiten einer Base μ_{MOH} und eines Salzes μ_{MX} die Gleichung: $\mu_{M_1OH}-\mu_{M_2OH} = \mu_{M_1X}-\mu_{M_2X}$ besteht. (Philos. Magazine [6] **11**. 416; C. **1906**. I. 1134.) Diese Formel gilt jedoch nicht für NH_4OH. Daraus kann man schließen, daß nur ein Teil des Ammoniaks als Hydrat in der Lösung vorhanden ist, und kann diesen Bruchteil aus dem Leitvermögen berechnen, wenn man für das NH_4OH ebenso wie für KOH und NaOH die Gültigkeit des obigen Gesetzes annimmt. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß $NH_3 \cdot H_2O = K \cdot NH_4OH$ sein. Die entsprechende Ausrechnung für Verdünnungen von 1000—1 v ergab jedoch ein starkes Ansteigen von K mit der Verdünnung. (Chem. News **95**. 133—34. 22/3. London. East London College.) SACKUR.

J. P. Magnusson, *Das Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Schwefelwasserstoff.* Das Gleichgewicht der Rk. $NH_3 + H_2S \rightleftharpoons NH_4SH$, das von ISAMBERT zuerst studiert wurde, wird eingehend untersucht. Der App. besteht aus einem einfachen, sorgfältig geeichten Eudiometer, das sich in einem elektrisch geheizten

Thermostaten befindet. Die Temperatur des Thermostaten wird durch ein Relais reguliert und auf ca. 0,005° genau konstant gehalten. Gleiche Volumina von NH_3 und H_2S werden zunächst in das Meßrohr gebracht und der Dampfdruck π der gebildeten Krystalle von *Ammoniumhydrosulfid* bei 20° zu 355,1 mm gemessen. Werden verschiedene Mengen von NH_3 und H_2S in das Meßrohr gebracht, so muß $p_1 \cdot p_2 = \pi/_4 =$ konstant sein, wenn p_1 u. p_2 die Partialdrucke von NH_3 und von H_2S bedeuten. Diese Beziehung wird über ein Druckintervall von ca. 950 mm geprüft.

Es zeigen sich zunächst, besonders wenn NH_3 stark im Überschuß ist, Abweichungen von dieser Beziehung. Das ist, wie durch besondere Verss. mit den reinen Gasen gezeigt wird, hauptsächlich durch die *Adsorption* der Gase an den Glaswandungen und besonders auch an der Schicht von festem NH_4SH an der Glaswand zu erklären. Wird dafür an den Messungen eine entsprechende Korrektur angebracht, so ist $p_1 \cdot p_2$ innerhalb des ganzen Druckintervalls bis auf ca. 1% konstant.

Zugleich zeigen diese Verss., daß unter den Versuchsbedingungen NH_3 u. H_2S dem BOYLEschen Gesetz folgen, wenn keine Krystalle von NH_4SH sich an der Glaswandung befinden. Bleibt aber das Gas (besonders im Falle von NH_3), länger im Meßrohr, so wird die Abweichung vom BOYLEschen Gesetz mit der Zeit immer größer, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß die Glaswand das Gas nach und nach adsorbiert. Vf. macht darauf aufmerksam, daß allgemein solche Adsorptionserscheinungen bei Unterss. der sogenannten kompressiblen Gase wohl berücksichtigt werden sollten. (Journ. of Physical Chem. 11. 21—46. Jan. 1907. [Juni 1906.] Cornell-Univ.) BRILL.

Henry Bassett jun., *Beiträge zur Kenntnis der Calciumphosphate.* I. *Die Hydrate des sauren Calciumorthophosphats.* Obgleich in der Literatur zahlreiche Hydrate des *Dicalciumphosphats* beschrieben werden, zeigen die Verss. des Vfs., daß anscheinend nur ein einziges, nämlich das Dihydrat, existiert. Bei ca. 80° scheinen die vorhandenen Phasen: $CaHPO_4, 2H_2O$; $CaHPO_4$; feste Lsg.; fl. Lsg. und Dampf zu sein, während bei ca. 30° die Phasen: $CaH_4(PO_4)_2, H_2O$; $CaHPO_4, 2H_2O$; $CaHPO_4$; fl. Lsg. und Dampf koexistieren können. Auch *Monocalciumphosphat* ist untersucht worden. Das wasserfreie krystallisierte Salz wird in langen Prismen erhalten, wenn man eine Lösung von Calciumcarbonat in Orthophosphorsäure bei 160° krystallisieren läßt, u. das Verhältnis P_2O_5 : Ca genügend groß (am besten 4,6) ist. Ist das Verhältnis kleiner als 3, so krystallisiert auch bei 160° das Monohydrat des Monocalciumphosphats. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 315. 4/1.; Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 34—48. 12/3. Liverpool. Gossage Chem. Lab.) POSNER.

Henry Bassett jun., *Beiträge zur Kenntnis der Calciumphosphate.* II. *Die Einwirkung von Ammoniakgas auf die sauren Calciumorthophosphate.* Es wurde gefunden, daß die sauren Calciumphosphate unter gewissen Umständen NH_3 absorbieren. Die Verss. ergaben folgendes: $CaHPO_4$ absorbiert weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° NH_3. $CaHPO_4, 2H_2O$ absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls kein NH_3; bei 100° findet dagegen lebhafte Absorption statt, und es entsteht ein Gemisch von Tricalciumphosphat u. Ammoniumphosphat nach folgender Gleichung:

$$3\,CaHPO_4, 2\,H_2O + 2\,NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 6\,H_2O.$$

Wahrscheinlich zerfällt das Dihydrat bei 80° in ein Gemisch von $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ und Lsg., und in dieser Lsg. findet die genannte Rk. mit NH_3 statt. $CaH_4(PO_4)_2$ absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° schnell

NH_3 unter B. der Verb. $Ca(NH_4)_2 \cdot H_2(PO_4)_2$. Diese Verb. ist bei Ggw. von W. nicht beständig, sondern zerfällt sofort in $CaHPO_4$ u. $(NH_4)_2HPO_4$. Dies erklärt, warum bei der Rk. von $CaH_4(PO_4)_2, H_2O$ mit NH_3 ein Gemisch von $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ und $(NH_4)_2HPO_4$ entsteht. Der Beginn der Ammoniakabsorption durch $CaH_4(PO_4)_2$, H_2O ist wahrscheinlich auf die B. des genannten Calciumammoniumphosphats zurückzuführen. Dies setzt jedoch Krystallwasser in Freiheit, welches sofort etwas Lsg. bildet, in der dann die Rk. fortschreitet. Obwohl diese Rk. zuerst zur B. von $CaHPO_4$ führt, kann dieses weiter mit NH_3 reagieren, solange noch Lsg. zugegen ist. Auf diese weitere Rk. ist die B. von $Ca_3(PO_4)_2$ zurückzuführen, das sich im Endprod. vorfindet. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 315—16. 4/1.; Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 49—62. 12/3. Liverpool. Univ. Gossage. Chem. Lab.) POSNER.

C. Jehn, *Außergewöhnliche Reaktion des metallischen Aluminiums.* Im Anschluß an die Mitteilung von C. REICHARD (S. 1017) verweist Vf. auf seine in den Jahren 1875 und 1878 im Arch. der Pharm. veröffentlichten Arbeiten über Tonerdebildung bei Berührung von Al mit metallischem Hg, bezw. mit $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, HgJ_2 und HgO. (Pharm. Zentralhalle **48**. 142. 21/2.) DÜSTERBEHN.

Harry C. Jones u. Horace S. Uhler, *Die Absorptionsspektra einiger Salze in wässerigen Lösungen und ihre Beeinflussung durch die Gegenwart anderer Salze mit großem Hydratationsvermögen.* (Forts. von S. 699.) Die Theorie von ENGEL, daß die blaue Farbe des $CoCl_2$ durch die B. von Doppelsalz zu erklären ist, wird widerlegt; ebensowenig kann jedoch die Dissoziationstheorie allein befriedigen. Vielmehr zwingen die Verss. zur Annahme der Hydrattheorie nach JONES. Die Absorption in Lösungen ist eine Resonanzerscheinung, und zwar muß das absorbierende System, welches elektrischer Natur anzunehmen ist, nahezu dieselbe Eigenschwingung besitzen wie die absorbierte Schwingung. Die Hydrate dämpfen die Eigenschwingung des Resonators ev. bis zu dem Grade, daß die Absorption für uns nicht mehr wahrnehmbar wird. Die Addition von Wasser an den Resonator verringert also dessen Amplitude und verengert dadurch das Absorptionsband. Verminderung der Hydratation dagegen ruft eine Verbreiterung des Absorptionsstreifens hervor. Beide Folgerungen werden durch die Erfahrung vollständig bestätigt, da die Zusätze von $CaCl_2$ etc., die dehydratisierend auf den gefärbten Stoff wirken, die Absorptionsbänder stets verbreitern. Diese Wrkg. ist umso größer, je stärker das Hydratationsvermögen des Zusatzes ist. ($AlCl_3 > CaCl_2$). Das etwas abweichende Verhalten der Absorption im Ultraviolett kann anderweitig erklärt werden. Es muß hervorgehoben werden, daß alle Farbänderungen durch Zusätze allmählich u. kontinuierlich eintreten.

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Lsgg. von $CoCl_2$ mit $CaCl_2$ oder $CaBr_2$ nehmen mit der Zeit zu; die Lsgg. erleiden also Hydrolyse. (Amer. Chem. Journ. **37**. 207—44; März 1907. [Mai 1906.] Phys. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

Harry C. Jones und Horace S. Uhler, *Die Absorptionsspektren einiger Salze in nichtwässerigen Lösungsmitteln und ihre Beeinflussung durch den Zusatz von Wasser.* (18. Mitteilung.) Die App. waren die in der früheren Arbeit benutzten, nur mußte ein anderes Absorptionsgefäß verwendet werden, weil der als Kitt dienende Zement von den nichtwässerigen Lösungsmitteln gelöst wird. Bei der neuen Form kam die Fl. nur mit Glas und Quarz in Berührung. Als Lösungsmittel dienten *Methylalkohol*, *Äthylalkohol* und *Aceton*, als gelöste Stoffe die früher untersuchten gefärbten *Co-* und *Cu*-Salze. Wiederum sind die erhaltenen Photogramme der Abhandlung beigegeben. Die von den Vff. aufgestellte Theorie wird vollständig bestätigt. Die Lsgg. in den reinen organischen Fll., in denen keine

Verbb. mit dem Lösungsmittel anzunehmen sind, haben sehr breite Absorptionsbänder; beim Zusatz von W. werden diese der fortschreitenden Hydratation entsprechend stetig verringert. Stets hängt die Breite der Absorptionsstreifen nicht nur von der Konzentration, sondern auch von dem Hydratationszustande der Lsg. ab. (Amer. Chem. Journ. **37**. 244—74. März 1907. [Mai 1906.] Phys.-Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Nickels und des Kobalts.* Vf. hat reines Ni u. Co in der früher angegebenen Weise (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 425; C. **1906**. I. 992) im elektrischen Ofen destilliert und festgestellt, daß das Co weniger flüchtig ist, als das Ni. Die Differenz der Kpp. ist noch größer, als die der FF., denn unter denselben Versuchsbedingungen, mit demselben Strom und in der gleichen Zeit gingen ungefähr 56 g Ni und nur 20 g Co über. (LIEBIGs Ann. **351**. 510—13. 22/2. [30/7. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) DÜSTERBEHN.

B. Gruner, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Über den Zerfall von Radium A, B und C, II. Mitteilung“ von Herrn H. W. Schmidt.* Vf. kommt auf seine theoretischen Arbeiten über den Radiumzerfall zurück, die SCHMIDT (S. 395) kurz kritisiert hatte. Die Formeln des Vfs. sind allgemeiner als die sonst aufgestellten. Die Rechnungen sind mit den damals als sicher angenommenen Konstanten durchgeführt. Über die Konstanten von Ra A scheint auch bisher noch nicht viel sicheres bekannt zu sein. Vielleicht sind die sehr wenig durchdringenden Strahlen von Ra B α-Strahlen. Zur Entscheidung sind verfeinerte magnetische Messungen nötig. (Ann. der Physik [4] **22**. 399—400. 5/2. 1907. [13/12. 1906.] Bern.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Shukow, *Über die anodische Auflösung von Kupfer und Quecksilber.* (Vgl. ABEGG und SHUKOW, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 457; C. **1906**. II. 588.) Vf. versucht die Frage zu beantworten, wie sich bei anodischer Auflösung solche Metalle verhalten, die Ionen verschiedener Valenz zu bilden vermögen. Dahinzielende Verss., die mit Cu und Hg angestellt wurden, zeigten nun, daß dies wesentlich davon abhängt, welche von den beiden Valenzstufen des betreffenden Metalls die größere Tendenz zur B. komplexer Verbb. mit dem Elektrolyt aufweist. Beim Cu sind es die Cuproionen, dagegen beim Hg die Mercuriionen, die besonders leicht komplexe Ionen bilden. Dementsprechend wird in wss. Lsgg. von NaCl und HCl das Kupfer — hauptsächlich als Cuproion, dagegen das Quecksilber in Lsgg. von KJ, KCl, KBr u. KSCN — hauptsächlich als Mercuriion anodisch aufgelöst. Das Ergebnis der Elektrolyse wird aber außerdem noch durch die Stromdichte und das Durchmischen des Elektolyts stark beeinflußt. So befördern geringe Stromdichten u. kräftiges Durchmischen die B. von Cuproionen u. Mercuriionen. Dagegen größere Stromdichten und das Ausbleiben des Rührens begünstigen die B. von Cupriionen und Mercuroionen. Gibt das anodische Metall mit Elektrolyt keine komplexen Verbb., so hat auch die Stromdichte und das Rühren keinen Einfluß auf das Ergebnis der Elektrolyse. So z. B. bildet Cu in Lsgg. von KNO_3 und Na_2SO_4 stets nur Cupriionen. Beim Elektrolysieren von Hg in KNO_3-Lsgg. wurde außerdem beobachtet, daß die beiden Ionenarten in dem Verhältnis ihrer Gleichgewichtskonzentrationen, also Mercuro : Mercuriion = 120 : 1, in Lsg. gehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1253—57. 18/3. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

N. Kurnakow und **N. Puschin**, *Die Legierungen des Bleies mit Thallium und Indium.* In seinen Legierungen mit Alkalimetallen erscheint das Thallium als Analogon von Hg, Cd, Pb und anderer Schwermetalle, indem es wohldefinierte Verbb. des Typus MTl, wie z. B. KTl u. NaTl bildet. Dagegen in Legierungen mit den

Schwermetallen (Hg, Cd, Sn, Pb, Bi) weist es neben der ausgesprochenen Tendenz feste Lsgg. zu bilden, zugleich einen unverkennbaren elektropositiven Charakter auf. Diese Doppelnatur des Tl tritt besonders klar in seinen Legierungen mit Pb hervor.

Das System Tl + Pb (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32.** 830; Sitzgs.-Berichte.) Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems, welches Fig. 45 wiedergibt, besteht aus zwei Kurvenästen *AB* u. *BCD*. Längs *AB* scheiden sich aus den Schmelzen α-Mischkrystalle des Tl mit Pb, deren Zus. durch *AE* angegeben ist. Bei 310°, entsprechend der Geraden *BEF*, erreichen sie den Maximalgehalt von 6,5 Atomproz. Pb, wobei sie sich in die bleireicheren β-Mischkrystalle umwandeln. Durch B. der α-Mischkrystalle wird der bei 227° liegende Umwandlungspunkt des reinen Tl sehr stark erniedrigt (OP). — Den zweiten Kurvenast *BCMD* charakterisiert das in C, bei 380,3° und dem Gehalt von 37,51 Atomproz. Pb, liegende Temperaturmaximum. Von analogen dystektischen Punkten anderer Legierungen unterscheidet es sich dadurch, daß es keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis (Pb : Tl = 1 : 1,67—1,83) entspricht. Außerdem ist dieses Temperaturmaximum sehr flach, was mit B. fester Lsgg. zusammenhängen soll. Die Zus. der β-Mischkrystalle bewegt sich in den Grenzen von 24,7 bis 100 Atomproz. Pb, wie durch die Kurve *FCND* angegeben wird.

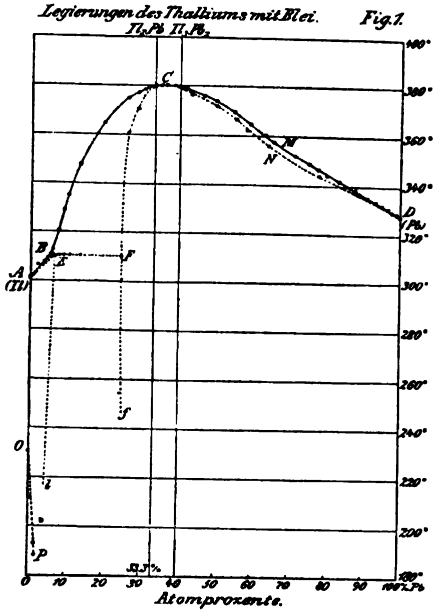


Fig. 45.

Diese β-Mischkrystalle krystallisieren, ebenso wie reines Pb, in oktaedrischen Dendriten des regulären Systems. Ihre Schliffe zeigen u. Mk. die für einheitliche Stoffe charakteristische Struktur von großen polygonalen Körnern, deren Konturen durch dünne Linien scharf markiert sind. Demnach stellen diese festen Lsgg., analog den Flüssigkeitsgemischen mit einem Dampfdruckminimum, ein interessantes Beispiel dar von chemischer Wechselwrkg. zwischen zwei Komponenten, ohne Störung ihrer Homogenität. In dem einen, ebenso wie in dem anderen Falle wird die Lage des Temperaturmaximums durch Zusätze eines dritten Stoffes stark verschoben. So fand **Kurnakow** mit **N. Podkopajew**, daß in dem ternären System Tl-Pb-Sn, der dystektische Punkt bei 186,5° und dem Atomverhältnis Tl : Pb = 1 : 2,5 liegt.

Gegenwärtig kennt man bereits mehrere Fälle von Systemen, in denen eine ausgeprägte chemische Verb. mit dem Überschuß ihrer beiden Komponenten feste Lsgg. bildet, wodurch die Zus. der festen Phase in weiten Grenzen variieren kann. Dies ist der Fall z. B. bei β-Cu_2H (Bajkow), Ni_2Si (Guertler, Tammann), MgAg (Shemtschushny) und ZnAu (Vogel). Auch nichtrationelle dystektische Punkte wurden bereits in den Systemen Tl + Bi und Tl + Hg beobachtet. Homogene Gemische, welche diesen irrationellen dystektischen Punkten entsprechen, betrachten Vff. als chemische Individuen veränderlicher Zus. Der zwischen Ber-

THOLLET und PROUST ausgefochtene Streit müßte also von neuem aufgenommen werden.

Das System In + Pb bildet eine einzige Erstarrungskurve, welche auf Abscheidung einer ununterbrochenen Reihe fester Lsgg. hindeutet. Ähnliche Erstarrungsdiagramme, Beispiele des ersten Typus der ROOZEBOOMschen Klassifikation der Mischkrystalle, wurden bereits in den binären Systemen: Ag + Au, Bi + Sb und p-Dichlorbenzol + p-Dibrombenzol beobachtet. Die isomorphen Gemische des In mit Pb zeichnen sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus, indem sie schön ausgebildete rechtwinklige Dendriten des regulären Systems bilden. Somit geben In u. Tl mit Pb isomorphe Gemische, die in den oktaedrischen Formen des metallischen Pb krystallisieren. Das im regulären System krystallisierende In liefert eine einzige ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, dagegen das unterhalb 227° hexagonal krystallisierende Tl zwei Reihen von Mischkrystallen.

Das System In + Tl bildet zwei Erstarrungskurven, die sich in dem Umwandlungspunkt bei 180°, entsprechend dem Gehalt von 44,5 Atom-% Tl, schneiden. Beide Metalle geben also zwei diskontinuierliche Reihen von Mischkrystallen, welche eine Lücke bei 180° aufweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1146—67; Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 430—51. 22/2. 1907. [25/12. 1906.] Petersburg. Polytechn. Inst.) v. ZAWIDZKI.

Henry Bassett, *Ein interessanter Fall von Bodenelektrolyse mit Bildung einer flüssigen Kalium-Natrium-Legierung.* An einer schadhaften elektrischen Erdleitung wurde eine beträchtliche Menge Alkali gefunden, in welchem flüssiges Kalium-Natrium eingebettet war. Die Umwandlung der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle in die Hydroxyde muß von einer entsprechenden H-Entw. begleitet gewesen sein, so daß diese Beobachtung dafür spricht, daß Explosionen in der Nähe von elektrischen Leitungen oft auf anwesenden H zurückzuführen sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 180—82. 15/3. 1907. [12/12.* 1906.] Liverpool.) FRANZ.

Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Über das Reduktionsvermögen und die katalytische Wirkung des amorphen Kohlenstoffs gegenüber den Alkoholen.* Verwendet wurde gereinigte, bei 100° getrocknete, fein pulverisierte Tierkohle, die in einer Schicht von 60 cm Länge und ca. 0,5 cm Höhe zur Wrkg. kam. Bei 200° beginnt diese Kohle Luftsauerstoff aufzunehmen; bei etwa 300° werden N_2O u. NO ohne Glüherscheinungen unter Entw. von CO_2 und etwas CO zu N reduziert. — *Äthylalkohol* wird bei ca. 350° durch Tierkohle nicht reduziert, sondern im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3 \cdot CH_2OH = CH_2 : CH_2 + H_2O; \quad CH_3 \cdot CH_2OH = HCHO + CH_4$$

einerseits in *Äthylen* und W., andererseits in *Formaldehyd* und *Methan* gespalten. Infolge einer teilweisen Zers. des gebildeten Formaldehyds finden sich unter den Reaktionsprodd. auch geringe Mengen von H u. CO. *Propylalkohol* wird unter den gleichen Bedingungen bereits bei 300° in der Hauptsache in *Propylen* und W. gespalten. Eine B. von Formaldehyd findet auch hier statt, wodurch die Ggw. von etwas Äthan und sehr geringen Mengen von CO und H unter den Reaktionsprodd. ihre Erklärung findet.

Quarzsand besitzt den beiden Alkoholen gegenüber eine weit energischere katalytische Wrkg., als Tierkohle. Das Gleiche gilt von Bimsstein, Dicalciumphosphat, Magnesia und anderen indifferenten Stoffen, von denen einige bei der Darstellung gewisser Äthylen-KW-stoffe die von IPATIEW vorgeschlagene Tonerde mit Vorteil

ersetzen können. Die im Gegensatz zu derjenigen anderer Kohlearten auffallend starke katalytische Wrkg. der Tierkohle dürfte demnach auf ihren Kieselsäuregehalt zurückzuführen sein. Zuckerkohle wirkt auf Äthylalkohol unter B. von 29% CO und nur 4,7% Äthylen, auf Propylalkohol unter B. von 8% CO und 32% Propylen ein. — Weit eleganter als die Kohle wirkt amorpher, roter Phosphor als Katalysator auf die Alkohole ein, indem er ihnen zwischen 200 und 240° ein Mol. W. entzieht. Hierdurch ist eine allgemeine Methode zur *Darst. reiner Äthylen-KW-stoffe* gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 381—83. [18/2*.].) DÜSTERBEHN.

Georges Lemoine, *Über einige katalytische Reaktionen unter dem Einfluß von Holzkohle.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluß an die Mitteilungen von SENDERENS (siehe vorst. Ref.) berichtet Vf. über einige analoge Verss. *Alkohol* zerfällt beim Überleiten über 1—2 mm große Stückchen ausgeglühter Holzkohle (Bäckerkohle) bei ca. 350° in der Hauptsache in Acetaldehyd u. H: $CH_3 \cdot CH_2OH = CH_3 \cdot CHO + H_2$. — *Wasserstoffsuperoxyd* wird durch Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter O-Entw. zers. — Die Abspaltung von freiem Jod aus *Jodsäure*, bezw. von CO_2 aus *Oxalsäure* wird durch Holzkohle stark beschleunigt. Zuckerkohle wirkt weniger energisch, während Platinschwarz eine außerordentlich lebhafte Gasentw. hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 357—58. [18/2*.].) DÜSTERBEHN.

Amé Pictet u. **Eug. Khotinsky**, *Über Acetylnitrat.* Alle Verss., die *Diacetylorthosalpetersäure*, $(CH_3CO \cdot O)_2N(OH)_3$, von PICTET und GENEQUAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2526; C. **1902**. II. 439) durch W.-, bezw. Essigsäureabspaltung in *Acetylnitrat*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$, überzuführen, sind fehlgeschlagen, dagegen ist es nunmehr (vgl. S. 1025) gelungen, die gesuchte Verb. durch *Vereinigung von Essigsäure- und Salpetersäureanhydrid*, $(CH_3CO \cdot O)_2 + (NO_2)_2O = 2CH_3CO \cdot O \cdot NO_2$, in reiner Form zu gewinnen. — Das neue Anhydrid (D^{15}. 1,24) zieht begierig Feuchtigkeit an und wird von W. momentan in Essig und Salpetersäure gespalten. — Da es beim Erhitzen für sich mit lautem Knall explodiert, wurde es zur Analyse in W. gel., dann der Gesamtsäuregehalt der Fl. durch Titration und schließlich das Verhältnis von $CH_3 \cdot COOH : HNO_3$ durch Best. der letzteren S. nach KJELDAHL ermittelt. — In seinem Verhalten gleicht das Acetylnitrat durchaus dem von FRANCIS (S. 104) aus Benzoylchlorid + $AgNO_3$ dargestellten Benzoylnitrat; mit *Alkoholen* reagiert es heftig unter B. der entsprechenden *Salpetersäureester* und freier Essigsäure; auf *Amine* wirkt es *acetylierend:* so liefert es mit *Anilin* in CCl_4 *Acetanilid* und *Anilinnitrat.* — Für aromatische Verbb. ist es ein energisches *Nitrierungsmittel*, das meist schon in der Verdünnung mit CCl_4 oder Acetanhydrid auch bei tiefen Temperaturen leicht einwirkt. So reagiert es mit *Benzol*, *Benzoylchlorid*, *Benzoesäure*, *Phenol*, *Anisol*, *Acetanilid*, *m-Nitroacetanilid*, *Naphthalin* und *Chinolin* unter B. von nahezu der theoretischen Menge Mononitroderivat; auf *Nitrobenzol* und *Chinon* wirkt es dagegen auch beim Erwärmen nicht ein. — Aus den substituierten Benzolen werden ebenso wie bei Anwendung von Benzoylnitrat vorwiegend die ortho-Nitroprodd. erhalten; so entstanden aus:

Toluol	88% *o-*	+ 12%	*p-Nitroderivat*,
Phenol	52 „ *o-*	+ 48 „	*p-Nitroderivat*,
Benzoylchlorid	60 „ *o-*	+ 40 „	*p-Nitroderivat*,
Acetanilid	100 „ *o-*	+ 0 „	*p-Nitroderivat*.

m-Nitroacetanilid lieferte hauptsächlich das *m,p-Dinitroacetanilid;* aus mit Eis + Kochsalz gekühltem *Thiophen* wurde das bei 44° schm. *Nitroderivat* erhalten, während *Pyridin* ein Additionsprod. zu ergeben scheint. — Körper der Fettreihe werden von Acetylnitrat im allgemeinen erst bei höherer Temperatur angegriffen; hierbei

gab *Chloroform Chlorpikrin*, $CCl_3 \cdot NO_2$; *Essigsäure* u. *Acetanhydrid* lieferten *Tetranitromethan;* aus *Essigsäureäthylester* erhielten Vff., neben *Dinitroessigester*, eine in k. Alkalien unl. Fl., die von sd. alkoh. KOH zu *Nitroformkalium* verseift wird und wohl den noch nicht beschriebenen *Trinitroessigester* darstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1163—66. 23/3. [4/3.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Victor Neustädter, *Über ein Aldol aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd und sein Verhalten gegen Ätzkali. Methyläthylacetaldehyd* (Monatshefte f. Chemie **27**. 879; C. **1906**. II. 1815) kondensiert sich in Ggw. von K_2CO_3 mit Formaldehyd (vgl. WESSELY, Monatshefte f. Chemie **21**. 216; C. **1900**. I. 1202) zu einem Aldol: $C_6H_{12}O_2$: $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CHO + HCHO = (CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)CHO$; dieses wird durch Alkali nach der CANNIZZAROschen Rk. in das zugehörige Glykol und die entsprechende Oxysäure umgewandelt (vgl. Monatshefte f. Chemie **22**. 66; C. **1901**. I. 673): es entstehen *Methyläthyltrimethylenglykol* u. *Methylolmethyläthylessigsäure*:

$$2(CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)CHO = (CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)_2 + (CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)CO_2H.$$

Letztere S. ist aber gegen Alkali nicht beständig, sondern zerfällt in *Methyläthylessigsäure* und Formaldehyd, welcher sich in Ggw. des Alkalis mit unverändertem Aldol zu dem ebenerwähnten Glykol und *Ameisensäure* umsetzt. Es erfolgen also noch die beiden weiteren Rkk.:

$$(CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)CO_2H = (CH_3)(C_2H_5)CHCO_2H + HCHO;$$
$$(CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)CHO + HCHO = (CH_3)(C_2H_5)C(CH_2OH)_2 + HCO_2H.$$

Experimenteller Teil. 1 Mol. (15 g) Methyläthylacetaldehyd und 1 Mol. (5,2 g) Formaldehyd (als Formalin verwendet) werden in einer Stöpselflasche gemischt und nach Kühlung mit einer Kältemischung mit 10 g fester Pottasche versetzt, welche sich bei kräftigem Schütteln unter Erwärmen langsam auflöst. Man schüttelt noch 2—3 Stdn. ohne Kühlung, wobei die Temperatur bis ca. 50° steigt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ä. extrahiert, der Ä. mit W. gewaschen, getrocknet und abdestilliert, der dickflüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Das *Aldol* $C_6H_{12}O_2$ ist ein farbloses Öl, Kp_{16}. 93°, welches nach wenigen Stunden unter Erwärmung in eine dickflüssige Modifikation übergeht, welche nicht krystallisiert; es ist swl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A. und Ä., beim Kochen l. in 50%ig. A.; nur wenig schwerer als W.; es reduziert alkal. Ag-Lsg. — 10,09 g Aldol werden in wenig A. gelöst und mit 22,03 ccm 2-n. KOH tropfenweise versetzt; dann wird noch die zur B. eines homogenen Gemisches notwendige Menge A. hinzugefügt. Nun kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert danach den A. von der noch alkal. Lsg. ab und extrahiert mit Ä. Aus dem Ä. wird nach dem Trocknen mit Pottasche das *Glykol* $C_6H_{14}O_2$ gewonnen, das bei Kp_{12}. 113° unzers. sd. und in der Vorlage unter starker Wärmeentw. zu glänzenden Nadeln erstarrt, die hygroskopisch, ll. in W., A. und Ä. sind. Die trocknen Krystalle zeigen F. 42°. — Die alkal.-wss. Lsg. wird etwas eingeengt und nach Zusatz von verd. H_2SO_4 ebenfalls mit Ä. extrahiert; die so erhaltenen SS. wurden mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat nur noch schwach saure Rk. zeigte. Die übergetriebenen SS. wurden mit KOH neutralisiert, die Salzlsg. eingedampft, die Salze mit verd. H_2SO_4 zers. Die freigemachte Methyläthylessigsäure u. Ameisensäure können durch kurze Dest. mit Wasserdampf getrennt werden, wobei nur die Methyläthylessigsäure übergeht, die als Ag-Salz nachgewiesen wurde, während die Ameisensäure an ihrem Reduktionsvermögen erkannt wurde. — Aus dem Rückstand der ersten Dampfdest. wird die *Oxysäure* als dicke Fl., welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt, gewonnen; $C_6H_{12}O_3$, weiße Krystalle, F. 52—53°. Das Kalksalz, $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$ +

$^{1}/_{2}H_2O$, bildet weiße Nadeln. — Zum Konstitutionsbeweis wurde das Glykol mit $KMnO_4$ (= 4O) zur *Methyläthylmalonsäure*, F. 117,5°, oxydiert, welche unter Abspaltung von CO_2 in Methyläthylessigsäure übergeführt wurde. (LIEBIGs Ann. **351**. 294—312. 22/2. 1907. [6/6. 1906.] Wien. Univ.-Lab. des Prof. AD. LIEBEN. [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) FRANZ.

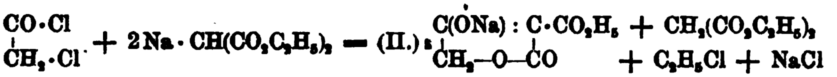
V. **Thomas**, *Über einige Molekularverbindungen der Metallhalogenide mit den organischen Verbindungen.* (Vgl. BODROUX, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 349; C. **1902**. I. 1191.) Bzl., CS_2, Chlf. u. CCl_4 wirken auf ein Gemisch von Jod u. Al oder Mg nicht ein, dagegen rufen die aliphatischen *Ketone*, wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Butyron, Äthylamylketon, ebenso die Diketone, wie Acetylaceton und Acetonylaceton, desgleichen die aliphatischen *Nitrile*, wie Acetonitril, Propionitril und Butyronitril, die Verbindung des Halogens mit den beiden Metallen hervor. Die aromatischen Ketone und Nitrile, ebenso Acetophenon und Acetessigester scheinen ohne Einfluß auf das Gemisch von Jod und Al, bezw. Mg zu sein oder nur sehr schwer zu reagieren. Die Aldehyde zeigen ein ungleichartiges Verhalten; während Benzaldehyd das Gemisch von Jod und Al zur Entzündung bringt, reagieren Paraldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd nicht. — Die bei einer derartigen Vereinigung von Jod und Al entwickelte Wärme ist so groß, daß das Gemisch als Zündmasse in der Aluminothermie dienen kann. In allen diesen Rkk. scheint die Rolle des Katalysators eine chemische zu sein, und die Vereinigung des Jods mit dem Metall infolge der B. einer Additionsverb. aus dem Jodid und dem Lösungsmittel zustande zu kommen.

Bringt man Magnesiumpulver mit überschüssigem Aceton zusammen und trägt in das Gemisch die berechnete Menge Jod nach und nach ein, so erhält man, wenn man die Rk. zum Schluß durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, eine gelbe Lsg., aus der sich beim Erkalten zunächst gelbe Krystallkrusten von der Zus. $CH_3CO \cdot CH_3 \cdot MgJ_2$, darauf ein gelblicher Krystallbrei von anscheinend gleicher Zus. und endlich eine gelatinöse M. abscheiden. Die erwähnten Krystallkrusten sind luftbeständig, verlieren aber beim Erhitzen sehr leicht Jod und scheiden in Berührung mit W. die Hälfte des Mg als $Mg(OH)_2$ ab. Die übrigen, oben genannten Ketone liefern unter den gleichen Bedingungen zähfl. Lsgg.; nur beim Methyläthylketon scheiden sich mit der Zeit kleine Krystalle ab. Acetonitril liefert eine farblose oder schwach gefärbte Krystallmasse, die leicht Jod verliert u. durch W. ohne Abscheidung von $Mg(OH)_2$ zersetzt wird. Butyronitril liefert eine sirupöse Fl. Aceton bildet mit Al und Jod eine braungelbe, gegen W. unbeständige M. Acetonitril bildet mit Al und Jod mehrere Prodd., von denen ein gelbes krystallinisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 376—78. [18/2*.].) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer, *Über eine neue Darstellungsmethode für Amide substituierter Malon- und Acetessigsäuren.* Die Herst. von *Dialkylacetessigsäureamiden* gelingt, wenn man die Einführung des zweiten Alkylrestes in das Molekül der leicht zugänglichen Monoalkylacetessigsäureamide vornimmt; man kann dabei auch vom nicht substituierten Acetessigsäureamid ausgehen. Bei Malonsäureamid ist nach diesem Verf. bisher erst die Einführung von einer Alkylgruppe gelungen. — *Diäthylacetessigsäureamid*, $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$; man läßt 5 g Äthylacetessigsäureamid mit 20 ccm Natriumäthylatlsg. (entsprechend 1 g Na), 5 ccm Äthyljodid und 30 ccm absol. A. 2 Stdn. stehen, kocht 3 Stdn., setzt wieder 5 ccm Äthyljodid zu, läßt 12 Stdn. stehen, dampft bis zur Krystallhaut ein, setzt 10 ccm W. zu und läßt unter Umrühren erkalten. Farblose, lange Nadeln (aus wenig W.), F. 122—123°. — In entsprechender Weise wurde hergestellt *Methylpropylacetessigsäureamid*, $C_8H_{15}O_2N$; aus Methylacetessigsäureamid, Natriumpropylat und Propyl-

jodid; Krystalle (aus W.), F. 125°. — *Acetessigsäureamid*, entsteht neben wenig Aminocrotonsäuremethylester aus 100 g Acetessigsäuremethylester u. $^1/_2$ l NH_3 von 15 % bei 24-stündigem Stehen; Krystalle (aus wenig w. W.). — *Methylacetessigsäureamid;* aus Acetessigsäureamid, Natriummethylat und Methyljodid; lange, farblose, starke Nadeln. — *Dimethylacetessigsäureamid;* aus rohem Methylacetessigsäureamid, Natriummethylat und Methyljodid. — *Äthylmalonsäureamid;* aus Malonamid, Natriumäthylat und Äthyljodid; Krystalle (aus W.), F. 214°, wl. in Methylalkohol. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1—6. 16/2. 1907. [16/11.* 1906.] Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) Bloch.

Erich Benary, *Eine neue Tetronsäuresynthese.* Bei der *Umsetzung von Malonester mit Chloracetylchlorid* konnte der Cyclopropanondicarbonsäurediäthylester (I.) entstehen, da mit Äthylenbromid ebenfalls ein Trimethylenderivat erhalten wird; in der Tat bildete sich auch eine Verb. von der erwarteten Formel $C_9H_{12}O_5$, die Ausbeute an dieser war jedoch sehr gering, und die Rk. führte im wesentlichen nach der Gleichung:



zu dem von Anschütz bereits aus Malonester u. Acetylglykolsäurechlorid synthetisierten *Tetron-α-carbonsäureäthylester* (II.). — Vf. gab 1 Mol. Chloracetylchlorid unter Kühlen und Schütteln zu einer äth. Suspension von 2 Mol. Na-Malonester hinzu, erwärmte bis zum Eintreten neutraler Rk. u. trug das ausgeschiedene gelbe, mit NaCl vermischte Na-Salz in HCl-haltiges Eiswasser ein; hierbei fiel der Ester II. langsam in Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus wenig Methylalkohol bei 124 bis 125° schm. Durch Kochen mit Barytwasser ging der Ester in das in W. unl. Ba-Salz der *Tetron-α-carbonsäure* über; die Nadeln dieses Salzes lieferten beim Eintragen in verd. H_2SO_4 unter CO_2-Entw. *Tetronsäure* (III.). — Die schon erwähnte *Verb.* $C_9H_{12}O_5$ hinterbleibt beim Eindunsten des äth. Filtrats von den Na-Salzen als rotbraunes, beim Abkühlen erstarrendes Öl. Nadeln aus Ä.; F. 91—92°; ll. in W., Bzl., A., Chlf.; wl. in Ä.; die anfangs neutral reagierende wss. Lsg. wird rasch

I. III. IV. V.

sauer und enthält dann Tetron-α-carbonsäureester; auch an der Luft ist die Verb. nicht haltbar; von Brom in Chlf. wird sie ebenfalls in den Ester II. verwandelt. Bei der Prüfung mit Carbonylreagenzien trat leicht, jedoch stets unter Austritt von A., Rk. ein; vermutlich liegt in der Verb. $C_9H_{12}O_5$ demnach ein *O-Äthyläther* (IV.) *des Tetron-α-carbonsäureäthylesters* vor. — Beim Übergießen mit Phenylhydrazin bildete sich unter Erwärmung und A.-Abspaltung momentan das *Phenylhydrazid* $C_{13}H_{14}O_4N_2$; Krystallpulver aus Chlf. + PAe., weiche Nadeln aus h. W.; F. 188 bis 189° unter Zers.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rot; wl. in Ä., A., Bzl., PAe., leichter in Chlf.; aus der bräunlichen Lsg. in NaOH durch Ansäuern im wesentlichen wieder unverändert fällbar. — Trocknes NH_3 fällt aus der eisgekühlten, abs.-alkoh. Lsg. der Verb. IV. ein *Amid* $C_7H_9O_4N$; Krystallpulver aus A.; F. 243° unter Verkohlung; wl. in k. W. und organ. Solvenzien. — Mit Hydroxylamin bildet sich aus der Verb. $C_9H_{12}O_5$ eine *Hydroxamsäure* $C_7H_9O_5N$; weiche Nadeln aus HCl-haltigem W.; F. 180° unter Zers.; wl.; reagiert sauer; färbt sich in wss. und alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv blauviolett; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. schon in der Kälte. — Aus Malonester u. *Bromisobutyrylbromid* wurde die

γ,γ-Dimethyltetronsäure (V.) erhalten; Blätter aus Bzl.; F. 142—143° nach voraufgehendem Sintern; zl. in W.; die Lsg. zeigt die gleiche charakteristische Rotfärbung mit $FeCl_3$ u. Violettfärbung mit $NaNO_2$ wie die Tetronsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1079—83. 23/3. [11/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Thomas Purdie u. **David Mc Laren Paul**, *Die Alkylierung der d-Fructose.* Der Zweck der Unters. war, festzustellen, ob Ketosen durch die bisher bei den Aldosen angewandten Methoden alkyliert werden können, u. die optischen Aktivitäten der Ketosederivate zu prüfen. FISCHERs *Methylfructosid* wurde mit Hilfe von Jodmethyl u. Silberoxyd methyliert. Die entstehende Fl. hatte die Zus. eines *Tetramethylmethylfructosids* u. ergab bei der Hydrolyse eine Fl. von der Zus. einer *Tetramethylfructose* und den Eigenschaften eines reduzierenden Zuckers. Bei der Wiederalkylierung nach der Silberoxyd- oder nach der FISCHERschen Methode entstanden völlig methylierte *Methylfructoside*. Die beobachteten Drehungsvermögen waren im Vergleich mit dem zugrunde liegenden Zucker abnorm niedrig. Diese Anomalie erklärte sich jedoch schließlich durch Isolierung von krystallinischer Tetramethyl-α-fructose aus der sirupösen Ketose. Dieselbe zeigte $[\alpha]_D^{20}$ = —94,2° ⟶ —86,7° und nach dem Schmelzen Mutarotation im entgegengesetzten Sinne infolge teilweiser Umbildung des α-Zuckers in die β-Form. Diese Verb. lieferte fl. Tetramethylmethylfructoside von hohem Drehungsvermögen. Es zeigte sich, daß das niedrige Drehungsvermögen der sirupösen Ketose wahrscheinlich von der Ggw. einer isomeren, rechtsdrehenden Hexose herrührt, die bei der Darst. des FISCHERschen Methylfructosids durch isomere Umlagerung entsteht. Auch in letzterer Substanz sind offenbar zwei stereoisomere Fructoside vorhanden.

Die Methylierung des Methylfructosids wurde genau nach der früher (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1074; C. **1904**. II. 892) angegebenen Methode zur Alkylierung der Aldoside ausgeführt. Es entsteht *Tetramethylmethylfructosid*, $C_6H_7O(OCH_3)_5$. Neutrale, sirupöse Fl., Kp_{10}. 132—136°, Kp_{17}. 140—146°. Die Verb. ist in bezug auf das Drehungsvermögen nicht homogen. Liefert beim Erhitzen mit der 20-fachen Menge 5°/₀ig. Salzsäure eine Fl. von der Zus. einer *Tetramethylfructose*, $C_6H_8O_2(OCH_3)_4$. Farbloser, neutraler Sirup, der warme FEHLINGsche Lsg. lebhaft reduziert, Kp_{14}. 142—146°, $[\alpha]_D^{20}$ = —18,1° ⟶ —20,9° (c = 5,1405 in W.) oder —13,9° ⟶ —20,2° (c = 5,1005 in A.). In einem Falle wurde aus dem destillierten Sirup krystallinische *Tetramethyl-α-fructose*, $C_6H_8O_2(OCH_3)_4$, erhalten. Platten aus PAe., F. 98—99°, sll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAe. Reduziert warme FEHLINGsche Lsg. lebhaft. $[\alpha]_D^{20}$ für 5°/₀ige Lsg. in A.: —94,2° ⟶ —86,7°; in Methylalkohol: —99,0° ⟶ —95,6°; in W.: —124,7° ⟶ —121,3°. Wird beim Erhitzen teilweise in Tetramethyl-β-fructose umgelagert. Methyliert man die Tetramethyl-α-fructose wieder mit Hilfe von Ag_2O, so entsteht *Tetramethyl-α-methylfructosid*, $C_6H_7O(OCH_3)_5$, das nicht völlig gereinigt werden konnte. $[\alpha]_D^{20}$ = —103,2° (c = 5,03 in A.). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 33. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 289—99. März. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chem. Research Lab.) POSNER.

Wilhelm Wiechowski, *Die Produkte der fermentativen Harnsäurezersetzung durch tierische Organe.* Vf. stellte die Zerss. der Harnsäure durch chemische Eingriffe zusammen, die Zwischen- und Endprodd. sowohl bei saurer als auch bei alkal. Rk. Diesen Zerss. in vitro werden die durch den biochemischen Abbau bewirkten Spaltungen gegenüber gestellt, der Abbau durch Bacterium acidi urici, die vitale Zers. im tierischen Organismus u. der fermentative Abbau durch überlebende Organe. Durch Verss. mit überlebender Rinder- und Hundeniere konnte Vf. nachweisen, daß *Harnsäure* bei der von ihm befolgten Versuchsanordnung quantitativ

zu Allantoin oxydiert wird, analog der Harnsäureoxydation bei alkal. Rk. in vitro. (Beitr. z. chem. Pathol. u. Physiol. 9. 295—310. Februar. Prag. Deutsche Univ. Pharmakol. Inst.) **Brahm.**

E. Wedekind u. **E. Fröhlich**, *Über asymmetrische Ammoniumsalze der p-Phenetidinreihe und die Aktivierung des Methylallylbenzyl-p-äthoxyphenylammoniums* (*XXVII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom*; Forts. von S. 334). Im Anschluß an die früheren Verss. in der o-Anisidinreihe haben Vff. nunmehr auch asymm. quartäre Ammoniumsalze des p-Phenetidins auf verschiedenen Wegen dargestellt; die drei Rkk.:

1. $(CH_3)(C_3H_5)(C_2H_5O \cdot C_6H_4)N + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hlg$,
2. $(CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5O \cdot C_6H_4)N + C_3H_5 \cdot Hlg$,
3. $(C_3H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5O \cdot C_6H_4)N + CH_3Hlg$

ergaben jedoch identische Prodd., u. die nach den älteren Erfahrungen bei 3. event. zu erwartende B. abnormer Prodd. infolge Verdrängung der ungesättigten Radikale durch Methyl trat nicht ein. — Das so gewonnene *p-Äthoxyphenylbenzylallylmethylammonium* ließ sich durch fraktionierte Krystallisation des *d*-Camphersulfonats in die optisch-aktiven Komponenten spalten; die erhaltenen Drehwerte waren allerdings die kleinsten, die bislang bei aktiven Ammoniumsalzen beobachtet worden sind. Besonders auffällig ist die *intensive Verminderung des Drehungsvermögens beim Ersatz der Phenylgruppe durch den p-Phenetylrest*:

Phenylbenzylallylmethylammonium . . . . $[M]_D$ +167°, Jodid . . . . +200°
p-Äthoxyphenylbenzylallylmethylammonium . . . . $[M]_D$ —11,1°, Jodid . . . . —6,6°.

Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten aktiven Ammoniumverbb. ist bei den p-Phenetylderivaten das Drehungsvermögen des Jodids kleiner als dasjenige des Ammoniumions; auch konnte hier kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehgröße festgestellt werden. — Verss., die neue Base mit Hilfe des *d*-Bromcamphersulfonats zu spalten, verliefen ergebnislos; ebensowenig gelang es, die schon bekannte *o-Methoxyphenylbenzylallylmethylammoniumbase* mittels des *d*-Camphersulfonats zu aktivieren, während die isomere *p*-Anisidinbase spaltbar ist (vgl. das folg. Referat).

N-Formyl-p-phenetidin, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COH$, wurde durch 2-stdg. Kochen von p-Phenetidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Ameisensäure der D. 1,2 hergestellt; Krystalle aus A.; F. 68—70°. — Durch Erwärmen der methylalkoh. Lsg. mit $NaOCH_3$ + CH_3J entstand hieraus das ölige *N-Methylderivat*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot COH$, das mit konz. HCl verseift und dann nitrosiert wurde. Die bei ca. 50° schm. *Nitrosoverb.* lieferte bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl dann das Sn-Doppelsalz des *N-Methyl-p-phenetidins*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, aus welchem durch NaOH die freie Base als hellgelbes Öl vom Kp_{40}. 164° abgeschieden wurde. — *N-Methylallyl-p-phenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_3H_5)$, aus Methyl-*p*-phenetidin u. Allyljodid; hellgelbes Öl, Kp_{35}. 191°. — *N-Methylbenzyl-p-phenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, aus Methyl-*p*-phenetidin u. Benzylbromid; dickes, in der Kälte erstarrendes Öl, Kp_{30}. 215—217°. — *N-Allylbenzyl-p-phenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(C_3H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, aus Benzyl-*p*-phenetidin u. Allyljodid unter Kühlung, dickes, gelbes Öl, Kp_{35}. 238 bis 250°. — Pikrat, $C_{18}H_{21}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 141°. — Das auf den eingangs angegebenen 3 Wegen erhältliche *Methylallyl-p-äthoxyphenylbenzylammoniumjodid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_3H_5)(C_7H_7) \cdot J$, scheidet sich aus A. + Ä. in mkr. Prismen ab; F. 128°; l. in A., W., w. Chlf.; unl. in Bzl., Lg., Essigester, Ä. — Durch die Kondensation von *Methylallyl-p-phenetidin* mit *Benzylbromid*, bezw. von *Methylbenzyl-p-phenetidin* mit *Allylbromid* wurde das analoge *Bromid*, $C_{19}H_{24}ONBr$,

gewonnen: mkr., vierseitige Blättchen aus A. + Aceton; F. 139—140°. — Beim Kochen mit *d*-camphersulfosaurem Ag in Essigester + etwas A. lieferte es das *racem. Methylallyl-p-äthoxyphenylbenzylammonium-d-camphersulfonat*, $C_{29}H_{40}O_5NS$; mkr. Stäbchen; F. 164°; l. in W., Chlf., A. — Die auf dem gleichen Wege auch aus dem Jodid bereitete Verb. spaltete sich beim Lösen in Methylformiat und späteren Zufügen von Essigester, sowie auch beim Vermischen der k. Chlf.-Lsg. mit dem gleichen Solvens, u. zwar erwies sich das hierbei ausfallende Salz als die *l*-Komponente; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = +7,88°, $[M]_D$ = +40,44° (bei zweimaliger Wiederholung des Lösens in k. Chlf. und Fällens mit Essigester erhöhten sich diese Werte nur noch sehr wenig); für das linksdrehende Kation berechnet sich hieraus eine Molekulardrehung von —11,1°. — Aus der wss. Lsg. des aktiven Sulfonats wurde das *l-Jodid* mittels KJ gefällt; Krystalle aus k. A. + Ä., die ebenso wie das inaktive Salz bei 128° schm.; $[\alpha]_D$ in Chlf. = —1,63°, $[M]_D$ = —6,65°. — *Methylallyl-p-äthoxyphenylbenzylammonium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{29}H_{38}O_5NSBr$, durch Kochen des inaktiven Bromids mit *d*-bromcamphersulfosaurem Ag in Essigester u. wenig A. dargestellt; mkr., zu Warzen angeordnete Kryställchen; F. 146°; das $[\alpha]_D$ = +45,86°, bezw. das $[M]_D$ = +271° änderten sich beim fraktionierten Krystallisieren aus A. + Essigester nicht.

o-Methoxyphenylbenzylallylmethylammoniumbromid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_3H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot Br$, wurde aus *N-Methylallyl-o-anisidin* + *Benzylbromid*, wie auch aus *N-Methylbenzyl-o-anisidin* + *Allylbromid* gewonnen; sechsseitige Prismen aus A.; F. 106—107°; zersetzt sich beim Trocknen langsam unter Auftreten eines Geruches nach Benzylbromid. — Das entsprechende *d-Camphersulfonat*, $C_{28}H_{37}O_5NS$ (große, miteinander verwachsene Krystalle; F. 108—109°; $[\alpha]_D$ = +10,32°, $[M]_D$ = +51,50°) ließ sich durch fraktionierte Krystallisation nicht spalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1001—9. 23/3. [Febr.] Tübingen und Riga.) Stelzner.

Emil Fröhlich und **Edgar Wedekind**, *Über asymmetrische Ammoniumsalze des p-Anisidins.* (*XXVIII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom*; Fortsetzung vom voranstehenden Ref.) Das nach verschiedenen Methoden dargestellte *p-Anisylmethylallylbenzylammoniumjodid* ließ sich nur schwierig in die optischen Komponenten spalten, da die beiden Antipoden in ihren *d*-Campher- und *d*-Bromcamphersulfonaten allzu geringe Löslichkeitsunterschiede aufwiesen; dem asymm. aktiven Kation $(CH_3O \cdot C_6H_4)(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N$ kommt die Molekulardrehung +17,45°, dem entsprechenden Jodid das $[M]_D$ = +25,6° zu; letzteres Salz racemisiert sich in Chlf. nur äußerst langsam. — *N-Formyl-p-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COH$, durch 2-stdg. Kochen von p-Anisidin mit 90%ig. Ameisensäure erhalten; derbe Prismen aus A.; F. 80—81°; zll. — Lieferte beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit $NaOC_2H_5$ + CH_3J ein öliges *Methylderivat*, das mit konz. HCl verseift und dann nitrosiert wurde. Die so entstehende feste *Nitrosoverb.* wurde mit Sn + HCl reduziert und das hiernach mittels Alkali abgeschiedene *N-Methyl-p-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, mit Wasserdampf übergetrieben und im Vakuum fraktioniert. Mkr. Kryställchen aus Lg.; F. 37°; Kp_{19}. 135—136°; l. in den meisten Solvenzien. — *N-Benzyl-p-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Erwärmen von p-Anisidin mit Benzylchlorid erhalten; Blättchen aus Lg.; F. 52°; Kp_{22}. 236—238°; ebenfalls in den meisten Solvenzien l. — *N-Methylallyl-p-anisidin*, $C_{11}H_{15}ON$, entsteht aus Methyl-p-anisidin u. Allyljodid unter starker Wärmeentw.; Öl; Kp_{40}. 172—173°. — *N-Methylbenzyl-p-anisidin*, $C_{15}H_{17}ON$, bildet sich aus Methyl-p-anisidin und Benzylbromid ebenfalls unter starker Entw. von Wärme; hellgelbes Öl; Kp_{20}. 220—222°. — Das *racem. Methylallyl-p-methoxyphenylbenzylammoniumjodid*, $C_{18}H_{22}ONJ$, ließ sich aus N-Methylallyl-p-anisidin + Benzyljodid, wie auch aus N-Methylbenzyl-p-anisidin + Allyljodid synthetisieren; zu Warzen gruppierte Prismen aus A.; F. 132—133°

l. in A., Chlf., W.; unl. in Aceton, Ä., Lg., Bzl. — Das aus Methylallyl-p-anisidin + Benzylbromid, bezw. aus Methylbenzyl-p-anisidin + Allylbromid bereitete entsprechende *Bromid* krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 147—148°; leichter l. als das Jodid. — Beim Kochen mit *d*-bromcamphersulfosaurem Ag in Essigester + wenig A. ergab es das *d-Bromcamphersulfonat*, $C_{28}H_{36}O_5NSBr$, das auf Zusatz von Ä. krystallisierte u. dann bei 159—160° schm.; $[\alpha]_D = +47°$, $[M]_D = +271°$; nach 6-maligem Fraktionieren aus k. Chlf. + Ä. hatten sich letztere Zahlen in $[\alpha]_D = +39{,}65°$ u. $[M]_D = +229°$ verändert, woraus sich für das aktive Kation ein $[M]_D$ von —45° berechnet. — Das aus dem Sulfonat mittels KJ erhaltene *Jodid* erwies sich dementsprechend ebenfalls als schwach aktiv, doch ist es fraglich, ob die von den Vffn. erreichten Werte $[\alpha]_D = -2{,}58°$ u. $[M]_D = -10{,}18°$ schon als definitiv anzusehen sind. — Das aus dem Bromid und *d*-camphersulfosaurem Ag bereitete *d-Camphersulfonat*, $C_{28}H_{37}O_5NS$, schm. bei 153°; da es bei der Polarisation keine Spaltung anzeigte, wurde es 6-mal aus Chlf. + Ä. fraktioniert; es war dann: $[\alpha]_D = +13{,}85°$ und $[M]_D = +69{,}10°$, und das aus der sechsten Fraktion hergestellte *Jodid* gab $[\alpha]_D = +6{,}56°$ u. $[M]_D = +25{,}93°$; hieraus berechnet sich für das rechtsdrehende Ammoniumion ein $[M]_D$ von +17,45°. — Während in anderen Fällen aktive Jodide in der Chlf.-Lsg. rasch inaktiv werden, trat die Autoracemisation bei dem neuen Jodid, das ebenso wie das inaktive Salz bei 133° schm., nur langsam ein: nach eintägigem Stehen im Licht war die Drehung kaum geringer geworden, später färbte sich die Lsg. so stark gelb, daß genaue Ablesungen nicht mehr gemacht werden konnten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1009—13. 23/3. [Febr.] Tübingen und Riga.) STELZNER.

R. Kremann, *Über eine neue Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson. Das Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und o-Chlornitrobenzol.* Wie mit m- und p-Chlornitrobenzol (vgl. KREMANN, RODINIS, Monatshefte f. Chemie **27**. 125; C. **1906**. I. 1540), tritt Anilin auch mit o-Chlornitrobenzol zu keiner Verb. zusammen. Die Löslichkeit der isomeren Chlornitrobenzole in Anilin bietet einen neuen Fall einer Ausnahme von der Regel von CARNELLEY und THOMSON (Journ. Chem. Soc. London **53**. 782), nach welcher für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe die Reihe der Löslichkeit dieselbe ist, wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leichtest schmelzbare auch der leichtest lösliche ist. Die Löslichkeitslinien von o- und m-Chlornitrobenzol in Anilin gehorchen dieser Regel in ihrem ganzen Verlauf bis zum eutektischen Punkt, die Löslichkeitslinie von p-Chlornitrobenzol gehorcht dieser Regel jedoch nur bis zu einer Temperatur von —2,5°; oberhalb —2,5° gilt diese Regel, unterhalb dieser Temperatur wird aber die Löslichkeit von p-Chlornitrobenzol (der höchstschmelzenden Verb.) größer als die des m-Chlornitrobenzols (des niedriger schmelzenden Isomeren), und die Regel gilt also unterhalb —2,5° für m-Chlornitrobenzol u. p-Chlornitrobenzol nicht. — Ein analoger Fall ist festzustellen bei den Systemen *Anilin-p-Dinitrobenzol* und *Anilin-o-Dinitrobenzol* (KREMANN, RODINIS, a. a. O.). Oberhalb +10° gilt die CARNELLEY-THOMSONsche Regel, bei 10° wird die Löslichkeit der beiden Isomeren gleich und unterhalb 10° erscheint die Löslichkeit des niedriger schmelzenden o-Dinitrobenzols als die kleinere; m-Dinitrobenzol aber tritt mit Anilin zu einer Verb. im äquimolekularen Verhältnis zusammen. (Monatshefte f. Chemie **28**. 7—12. 16/2. 1907. [16/11.* 1906.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Arnaldo Piutti, *Einwirkung von alkalischen Alkoholaten auf ungesättigte Imide.* II. Mitteilung. (Forts. von Gaz. chim. ital. **36**. II. 364; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2766; C. **1906**. II. 1417.) Zur Darst. der früher beschriebenen violett gefärbten Verbb. ist vor allem die Anwendung von vollkommen wasserfreien Reagenzien und

Lösungsmitteln erforderlich. Besonders zweckmäßig erwies sich Na-Pulver, das man leicht durch Schmelzen eines unter wasserfreiem Xylol geschnittenen Metallwürfels erhält. — I. Verbb. des p-Äthoxyphenylcitraconimids mit Alkoholen. a) Verb. mit A., $C_{15}H_{18}O_4NNa$. B. zu einer bestimmten Menge wasserfreiem Xylol fügt man in einem besonderen Apparat, der überall den Zutritt von Feuchtigkeit verhindert, Na-Pulver, als absoluten A. Die zehnfache Menge des Imids und dann wasserfreien Ä., wobei ein violetter Nd. entsteht, bezüglich dessen Abscheidung u. Reinigung auf das Original verwiesen sei (Ausbeute 80—82 % der Theorie). Violettrotes Pulver, bei 95—100° sich zum Teil entfärbend, gegen 200° sich erweichend, l. in W. mit Violettfärbung unter allmählicher Entfärbung, l. in absol. A. und Amylalkohol, wl. in w. Bzl., Bzn., unl. in Äther, PAe. und CS_2. — b) Verb. mit Amylalkohol, $C_{13}H_{12}O_3NC_5H_{11}ONa$. B. eine durch Erwärmen bereitete, mit der 10-fachen Menge Amylalkohol versetzte Lsg. von Na in der 20-fachen Menge wasserfreiem Xylol wird zu der 10-fachen Menge des Imids gegossen und schließlich mit wasserfreiem Ä. gefällt. (Ausbeute 65 % der Theorie.) Rotviolettes Pulver, bei 95° erweichend und bei 140—150° sich zers., ll. in W., A., wl. in Bzl., unl. in Bzn. — c) Verb. mit Borneol, $C_{23}H_{30}O_4NNa$. B. aus 0,142 g Na in 10 ccm wasserfreiem Xylol, 2 g Borneol, 1,42 g Imid durch Fällen mit Ä. (Ausbeute 50 % der Theorie.) Rotviolettes Pulver, zum Teil sich bei 90° schwärzend, bei 180° erweichend und bei 195—210° schmilzt. — II. Verbb. des p-Äthoxyphenylcitraconimids mit Ketonen. Von diesen Verbb. wurde bisher nur das *Derivat* des *Acetons*, $C_{16}H_{18}O_4NNa$, analysiert, das aus 0,048 g Na in 5 ccm wasserfreiem Xylol, 1 ccm Aceton, 25 ccm Ä. und 0,4 g Imid gewonnen wurde. Rotviolettes Pulver bei 65° sich schwärzend, bei 135° erweichend und bei 170° schm. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 723—34. 16/2. Neapel. Chem.-Pharm. u. Toxikol. Lab.)

ROTH-Cöthen.

Paul Hoering, *Über die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen*. (VI. Mitteilung.) *Über das Tribromisosafroldibromid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3458; C. **1905**. II. 1537.) Für das *Isosafrolpentabromid*, das bei der Darst. des Isosafroltetrabromids als Nebenprodukt erhalten wurde, ist eine geeignete Darstellungsmethode gefunden worden. Das Pentabromid ist als das *Tribromisosafroldibromid* erkannt worden. In seinem Verhalten schließt es sich an die niedriger bromierten Isosafroldibromide an, reagiert aber entsprechend der höheren Substitution träger u. in beschränkterer Weise. Es wird beim Kochen mit wss. Aceton, mit A. und mit konz. HBr garnicht, von alkoh. KOH oder schm. KOH schwierig unter B. von Harzen angegriffen und von CrO_3 in Eg. oder von $KMnO_4$ in sehr geringem Grade oxydiert. Durch Zinkstaub wird es in A. + Bzl. zum *Tribromisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6Br_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$, aus dem es durch Bromierung zurückgebildet wird, und durch HJ zum Tribromdihydroisosafrol reduziert. — Analog dem Pentabromid lassen sich auch das Dibrom- u. Monobromisosafroldibromid reduzieren. — Im Gegensatz zu dem Pentabromid wird das Tribromid von alkoh. KOH zum Äthoxymethyläther des Tribrompropylenbrenzkatechins aufgespalten. — Analog den niedriger bromierten Isosafroldibromiden reagiert auch das Pentabromid mit Ag-Acetat, es konnten die gleichen Rkk. wie bei den erstgenannten Verbb. durchgeführt werden.

Reines *Tetrabromisosafrol* erhält man, wenn man Isosafrol rasch zu überschüssigem Brom hinzutropfen läßt, so daß Br und HBr größtenteils verdampfen. (Endtemperatur 60—63°.) — Erfolgt der Zusatz des Isosafrols langsam, und wird die Temperatur auf 32—35° gehalten, so entsteht reines *Tribromisosafroldibromid*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$; Krystallwarzen aus Bzl.-A., F. 196,5—197°, swl. in Ä., A., Lg., sl. in h. Bzl. — Leichter gewinnt man das Tetrabromid aus Bromisosafroldibromid u. Brom bei Zimmertemperatur und das Pentabromid aus dem Tri-, bezw.

Tetrabromid und Brom auf dem Wasserbade. — Beim Eintragen von Zinkstaub in die w. Lsg. des Pentabromids in Bzl. + A. wird das *Tribromisosafrol*, $CH_2:O_2\cdot C_6Br_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$, gebildet (F. 110—111°), das bei 1—2-stünd. Erhitzen mit Zinkstaub in A. + Bzl. nicht verändert, aber nach 10-stünd. Erhitzen vollständig weiter reduziert wird, wobei als Hauptprod. eine bei 98,5—100° schm. Verb. $C_{10}H_8O_2Br_2$ neben einer bei 147—150° schm. Verb. von gleichem Bromgehalt erhalten wird. — Beim Kochen des Pentabromids mit konz. HJ entsteht das *Tribromdihydroisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, das nach dem gleichen Verf. auch aus Tribromisosafrol erhalten wird; Nadeln aus niedrig sd. PAe., F. 72—74°; unl. in Alkalien. — Tetrabromisosafrol gibt mit Zinkstaub in Bzl. + A. das *Dibromisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6HBr_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$; Nadeln, F. 149—150°. — Bei der entsprechenden Reduktion des Bromisosafroldibromids entsteht das *Bromisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6H_2Br\cdot CH:CH\cdot CH_3$; Krystalle aus PAe. (vom Kp. 25—30°); F. 30—33°.

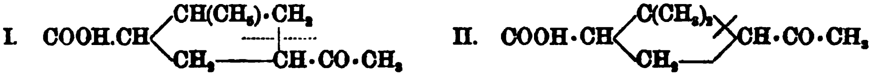
Beim Erhitzen des Tribromisosafrols mit alkoh. KOH auf 145—150° unter Druck entsteht der *Äthoxymethyläther des Tribrompropylenbrenscatechins*, $C_6Br_3{}^{2,5,6}\cdot(OH)^4\cdot(O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)^3\cdot CH:CH\cdot CH_3$; Krystalle aus Lg., schm. unscharf bei 96 bis 99°; gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. eine grüne Färbung, die allmählich in Violett übergeht. — Der Äther wird durch verd. HCl oder H_2SO_4 in A. zum *Tribrompropylenbrenscatechin*, $C_6Br_3(OH)_2\cdot C_3H_5$, verseift; Krystalle aus PAe., F. 111—113°. — *Dimethyläther*, $C_6Br_3(O\cdot CH_3)_2\cdot C_3H_5$. Nadeln aus Lg., F. 98—99,5°, ll. in Ä., wl. in Lg. — Aus dem oben beschriebenen Äthoxymethyläther wird durch Dimethylsulfat u. KOH der entsprechende *Methyläther*, $C_6Br_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_3H_5$, gewonnen; Nadeln aus niedrig sd. PAe.; F. 78—80°. — Durch H_2SO_4 in A. wird dieser Methyläther zum *Monomethyläther des Tribrompropylenbrenscatechins*, $C_6Br_3{}^{2,5,6}\cdot(OH)^3\cdot(O\cdot CH_3)^4\cdot C_3H_5$, verseift; Nadeln aus Bzn.; F. 135—137°. — *Diacetylverb. des Tribrompropylenbrenscatechins*, $C_9H_5Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$; Krystalle aus Bzn.; F. 128—130°.

Beim Kochen des Pentabromids mit Ag-Acetat in Toluol entsteht das *Tribrom-α-acetoxy-β-bromdihydroisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$; Krystalle aus Bzl., F. 178—180°. — Die Umsetzung mit Ag-Acetat, sowie mit alkoh. $AgNO_3$ erfolgt quantitativ, ist weniger vollständig mit Na-Acetat in A. oder Eg. — Tribromisosafrol gibt an alkoh. $AgNO_3$-Lsg. kein Brom ab. — Beim Kochen mit alkoh. KOH geht die Acetylverb. in das *Tribromisosafroloxyd*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot$
CH·CH·CH_3, über, das auch in geringer Menge bei der Oxydation des Pentabromids
O

mit $KMnO_4$ entsteht; Nadeln, F. 201—202°; verharzt beim Erhitzen mit alkoh. KOH unter Druck. — Mit Acetylbromid gibt das Oxyd das *Tribrom-α-brom-β-acetoxydihydroisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$; Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. 179—181°. — Beim Kochen der β-Acetylverb. mit Ag-Acetat in Toluol entsteht das *Tribrom-α-oxy-β-acetoxydihydroisosafrol*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$; Krystalle aus Ä., F. 174—175°. — Beim Verseifen mit alkoh. KOH gibt diese Verb. das *Tribromisosafrolglykol*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$; Krystallwarzen; krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol, F. 159—160°. — *Diacetat*, $C_7H_2O_2Br_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$, aus dem Glykol durch Acetanhydrid und konz. H_2SO_4; Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. 154—156°. — Mit Eg. und konz. H_2SO_4 gibt das Glykol das obige β-Acetat. — Bei der Oxydation des Glykols mit einer wss. Lsg. von $KMnO_4$ auf dem Wasserbade entsteht das *Tribrompiperonal*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CHO$; Nadeln aus A.; F. 197—201°; wl. in A. — *Semicarbazon*, $C_9H_6O_3N_3Br_3$; Nadeln aus Eg., bräunen sich bei 240°, ohne zu schm. — In Acetonlsg. wird das Glykol durch $KMnO_4$ zur *Tribrompiperonylsäure*, $CH_2:O_2:C_6Br_3\cdot CO_2H$, oxydiert; Krystallpulver, F. 233°. — Das Tribrompropylenbrenscatechin und sein Dimethyläther addieren Brom in CCl_4-Lsg. im Sonnenlicht. — *Tribrompropylen-*

brenzcatechindibromid, $C_6Br_2(OH)_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Kugelige Krystallwarzen aus niedrig sd. PAe., F. 85—90°. — Das Dibromid des Methyläthers krystallisiert schwierig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1096—1110. 23/3. [9/3.] Berlin. Privatlab.) SCHMIDT.

Frank Tutin, *Die Konstitution des Umbellulons*. II. Teil. *Die Reduktion der Umbellulonsäure*. Die durch Oxydation von *Umbellulon* entstehende *Umbellulonsäure*, $C_9H_{14}O_3$ (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1104; C. **1906**. II. 952), läßt sich durch Natrium und A. zu einer *Hydroxysäure* $C_9H_{18}O_3$ reduzieren. Hieraus geht hervor, daß der in der Umbellulonsäure vorhandene Ring durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff aufgesprengt worden ist. Die Hydroxysäure muß daher eine offene Kette besitzen. Die Hydroxysäure liefert ein Lacton, und liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Essigsäure u. Isopropylbernsteinsäure. Früher (l. c.) ist gezeigt worden, daß die Umbellulonsäure entweder einen Methylpentamethylenring oder einen Dimethyltetramethylenring enthalten muß. Hiernach sind für die Umbellulonsäure nur die beiden Formeln I. oder II. möglich. Bei der



Reduktion wird der Ring an der durch die punktierte Linie angegebenen Stelle gesprengt und die Hydroxysäure ist *δ-Hydroxy-α-isopropyl-n-hexylsäure*. Da nun die Formel II. Pinononsäure darstellt und früher gezeigt worden ist, daß die Umbellulonsäure mit dieser S. weder identisch, noch stereoisomer ist, so muß die Umbellulonsäure die Formel I. besitzen. Dies bestätigt die früher aufgestellte Umbellulonformel.

l-δ-Hydroxy-α-isopropyl-n-hexylsäurelacton, $C_9H_{16}O_2$, 15 g Umbellulonsäure werden in 100 ccm absol. A. gel., mit Natriumäthylat alkalisch gemacht und mit 10 g Natrium und schließlich nochmals mit 100 g A. und 10 g Natrium versetzt. Das Produkt wird destilliert. Öl. Kp. 246—248°. $[\alpha]_D$ = —13,54° (0,5229 g in 25 ccm A.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge das Kaliumsalz der Hydroxysäure. Die Lsg. des Salzes liefert beim Ansäuern die freie Hydroxysäure, die beim Erhitzen in das Lacton übergeht. Silbersalz $C_9H_{17}O_3Ag$. Farblose Nadeln aus W. Oxydation siehe in der Einleitung. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 28—29. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 271—74. März. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

Frank Tutin, *Die Reduktion des Hydroxylaminodihydroumbellulonoxims*. POWER und LEES (Journ. Chem. Soc. London **85**. 636; C. **1904**. II. 332) haben gezeigt, daß *Umbellulon* aus Umbellularia californica mit Hydroxylamin *Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim* liefert. Dasselbe gibt bei der Reduktion mit Natrium und A. eine Base, welche nach ihren Derivaten die Formel $C_{10}H_{20}N_2$ oder noch wahrscheinlicher $C_{10}H_{22}N_2$ haben muß. Diese Base wird als *Aminotetrahydroumbellulylamin* bezeichnet. Außerdem entstehen offenbar noch andere mit dieser Verb. stereoisomere Basen, von denen aber keine Derivate isoliert werden konnten. Wahrscheinlich hat das Aminotetrahydroumbellulylamin die nachstehende Konstitution $NH_2 \cdot C(CH_3) \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(NH_2) \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} \gt CH \cdot CH(CH_3)_2$ u. ist *1,3-Diamino-1-methyl-4-isopropylcyclohexan* (*1-Aminomenthylamin*).

Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim entsteht, wenn man eine konz. wss. Lsg. von 62 g Hydroxylaminchlorhydrat mit einer Lsg. von 20 g Natrium in 300 ccm A. mischt und mit 34 g Umbellulon 2 Stdn. kocht. — *Aminotetrahydroumbellulylamin*, $C_{10}H_{22}N_2$ (s. obige Formel?), entsteht aus voriger Verb. durch Reduktion mit

600 ccm A. und 60 g Natrium ohne Kühlung. Farblose Fl. Kp_{50}. 136—138°. Enthält noch eine andere Base, welche als swl. Sulfat abgeschieden wird. Liefert mit etwa der gleichen Menge W. unter Erhitzung eine homogene Fl., aus der weiteres W. ein Öl ausscheidet, das sich in viel W. wieder löst. — Dichlorhydrat, $C_{10}H_{22}N_2, 2HCl$. Farblose Prismen aus A. Zers. sich bei 305°, ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D$ = —21,41° (0,4086 g in 25 ccm A.) —18,8° (0,4086 g in 25 ccm W.), sll. in W., zll. in A. — *Dibenzoat*, $C_{10}H_{22}N_2, 2C_7H_6O_2$. Aus der Base in W. und Benzoesäure. Farblose Prismen aus A.; F. 212—213°. $[\alpha]_D$ = —8,83° (0,4244 g in 25 ccm A.), —7,36° (0,4244 g in 25 ccm W.). — *Dibenzoylverb.*, $C_{10}H_{20}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Prismen aus A.; F. 194°. $[\alpha]_D$ = +117,3° (0,5379 g in 25 ccm Chlf.); ll. in Chlf., swl. in W. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 29—30. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 275—79. März. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

L. Grognot, *Die synthetischen Harze.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der älteren und neueren Arbeiten über die Synthesen von Harzen aus Aldehyden allein, bezw. Aldehyden u. Phenolen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 49—54. Februar.) ROTH-Cöthen.

Joseph Gyr, *Die Kondensation der Benzylcyanid-o-carbonsäure mit Aldehyden.* Nach BISTRZYCKI und STELLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3081; C. **1901**. II. 1053) gibt die aus Opiansäure und Benzylcyanid erhaltene Säure I. durch Orthokondensation der Carboxylgruppe mit der ungesättigten Seitenkette die Verb. II. —

I. $(CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H_2 <^{CH : C(CN) \cdot C_6H_5}_{CO_2H}$ II. $(CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H_2 <^{CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H}_{CO} > O$

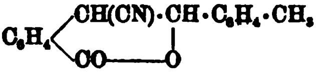
In der gleichen Weise reagiert die aus Benzylcyanid-o-carbonsäure u. Benzaldehyd in Ggw. von NaOH gewonnene *α-Cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H) \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_5$; Prismen aus verd. A.; Nadeln aus verd. Essigsäure; schm. bei 163° unter Braunfärbung, ll. in A., Aceton, w. Eg. und w. Chlf., wl. in Bzl. und Ä., fast unl. in Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangegelb gefärbt. — $Ag \cdot C_{16}H_{10}O_2N$. Nadeln aus h. W., ziemlich lichtbeständig. — Der aus der S. durch C_2H_5J und KOH erhaltene *Äthylester*, $C_{18}H_{15}O_2N$, krystallisiert aus A. in monoklinen, tafelförmigen Krystallen. — Der Ester gibt mit Brom in Chlf. das *3-Phenyl-4-brom-4-cyandihydroisocumarin* (III.), das aus der S. selbst durch Lösen in Na_2CO_3, Hinzufügen einer Lsg. von Brom in Na_2CO_3 und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 gewonnen wird; Nadeln aus A., zers. sich bei 165°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in Ä., fast unl. in Lg. — Die Bromverb. geht beim Erhitzen auf 165° unter HBr-Entw. in das von GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3572) dargestellte *3-Phenyl-4-cyanisocumarin* (IV.) über.

III. $C_6H_4 <^{CBr(CN) \cdot CH \cdot C_6H_5}_{CO —— O}$ IV. $C_6H_4 <^{C(CN) : C \cdot C_6H_5}_{CO —— O}$

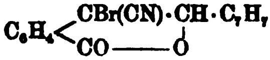
Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure mit p-Toluylaldehyd in absol.-alkoh. Lsg. entsteht in Ggw. von Na-Alkoholat die *4'-Methyl-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_6H_4 \cdot (CO_2H) \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; Nadeln aus A., F. 151°; ll. in Aceton, Chlf., Ä., A. und Eg., wl. in Bzl., unl. in Lg.; färbt sich mit H_2SO_4 tiefrot und geht mit orangelber Farbe in Lsg. — Na-Salz. Rhombische Blättchen. — $Ag \cdot C_{17}H_{12}O_2N$. Weißer Nd. — Beim Erhitzen der S. auf 20° oberhalb ihres Schmelzpunktes bildet sich das isomere *Lacton*, $C_{17}H_{13}O_2N$ (V. oder VI.); mikrokrystallinische Flocken aus absol. A. durch wenig W., F. 157°; ll. außer in Lg.; unl. in Na_2CO_3; wird von w.,

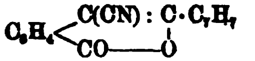
verd. Alkalien zers.; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot gefärbt. — Bei der Einw. von Br auf die obige S. in Na_2CO_3 oder in Chlf. entsteht das *3-p-Tolyl-4-brom-4-cyan-*

V.

VI. 

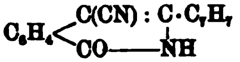
dihydrocumarin (VII.); Nadelbüschel aus A., zers. sich bei 173°; ll. in Chlf., Aceton, wl. in Eg., A., fast unl. in Ä., Lg. — Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht die Bromverb. in das von HARPER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2546; C. **96**. II. 1108) dargestellte *3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin* (VIII.) über; weiße bis gelbliche

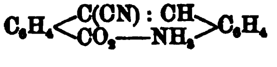
VII. 

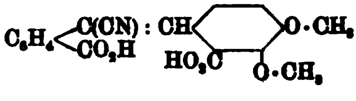
VIII. 

Nadeln aus absol. A., F. 194°; ll. in Chlf., Aceton, Nitrobenzol, l. in w. Ä., Eg. und A. — Identifiziert wurde das Isocumarinderivat durch Überführung in das *3-p-Toluyl-4-cyanisocarbostyril* (IX.); farblose Nadeln.

Aus der Benzylcyanidcarbonsäure und m-Oxybenzaldehyd wird in natronalkal. Lsg. die *3'-Oxy-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot C(CN):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$, gewonnen; Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 159—161°; ll. in Ä., Aceton, A., Eg., fast unl. in Toluol, Chlf., Lg. — Die aus der Benzylcyanidcarbonsäure und o-Nitrobenzaldehyd dargestellte *2'-Nitro-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot C(CN):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, krystallisiert aus verd. A. in Nadeln vom F. 194°; l. in Eg. u. A., swl. in Aceton u. Chlf., fast unl. in Ä., Lg., Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelblicher Farbe. — $Na\cdot C_{16}H_9O_4N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadelbüschel. — $Ba(C_{16}H_9O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Nadelbüschel aus W. — Durch Reduktion der Nitroverb. in absol.-alkoh. Lsg. mittels Ammoniumsulfid wurde eine *Verb.*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, erhalten, die ein *inneres Salz der 2'-Amino-α-cyanstilben-2-carbonsäure* (X.) zu sein scheint; Nadeln aus A. oder Eg., zers. sich bei ca. 245° unter Schwarzfärbung, zll. in Eg., weniger in A., Aceton, Chlf., Toluol; unl. in Ä., verd. Sodalsg. und NH_3; l. in verd., h. HCl. — Mit o-Chlorbenzaldehyd gibt die Benzylcyanidcarbonsäure die *2'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot C(CN):CH\cdot C_6H_4Cl$; Prismen mit Pyramidenflächen aus absol. A., F. 182° unter Rotfärbung; l. in Aceton, weniger in w. A., Eg., Bzl., unl. in Ä. und Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — $Na\cdot C_{16}H_9O_2NCl + 3H_2O$. Wl. in W. — Die mittels m-Chlorbenzaldehyd dargestellte *3'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$, krystallisiert aus A. in Prismen, F. 148°; ll. in A., Ä., Aceton, schwerer in Eg. und Bzl.; l. in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. — $Na\cdot C_{16}H_9O_2NCl + 3H_2O$. Prismen mit Pyramidenflächen, ll. in W. — *4'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$, mittels p-Chlorbenzaldehyd gewonnen; F. 181 bis 182° unter Rotfärbung; ll. in Aceton, Eg., A., Ä., in der Wärme in Bzl. und Chlf., unl. in Lg. und CS_2. — $Na\cdot C_{16}H_9O_2NCl + 4H_2O$. Blättchen; zwl. in W., ll. in k., absol. A., l. in sd. Bzl. — Mit Opiansäure entsteht die *3',4'-Dimethoxy-α-cyanstilben-2,2'-dicarbonsäure* (XI.); Blättchen aus verd. A., zers. sich bei ca. 194°;

IX. 

X. 

XI. 

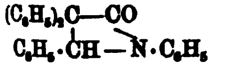
ll. in der Wärme in A., Aceton, Eg., wl. in Chlf., unl. in Toluol und Lg.; l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Bei der Kondensation der Benzylcyanidcarbonsäure mit Amylnitrit in absol. A. wird in Ggw. von Na-Äthylat die *Isonitrosobenzylcyanid-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot C(CN):N\cdot OH$, erhalten; weiße bis graue Nadeln aus

verd. A., zers. sich bei ca. 235° unter Schwarzfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1201—14. 23/3. [9/3.] Freiburg i. Schweiz. I. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

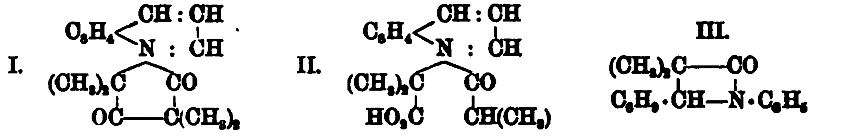
L. Pelet und **E. Gillièron**, *Einwirkung von Jodjodkalium auf einige basische Farbstoffe.* Versetzt man die Lsgg. der Chlorhydrate von *Safranin*, *Fuchsin*, *Chrysoidin*, *Methylenblau*, *Auramin*, *Krystallviolett*, *Phosphin* oder *Muscarin* mit einer Jodjodkaliumlsg., so fallen dunkel gefärbte, schwere Ndd. aus, die ohne Zers. bei 50° getrocknet werden können und dann schwarze, bisweilen metallisch reflektierende MM. vorstellen. Diese Prodd. sind swl. in k., wl. in h. W., fast unl. in Bzl., Toluol und Xylol, wl. in CS_2, etwas leichter in Aceton, A., Chlf., Nitrobenzol und Anilin, all. in k. Mineralsäuren und Alkalien mit der Farbe des betreffenden Farbstoffs ohne Abspaltung von freiem Jod. Die Zus. dieser Körper entspricht derjenigen eines Dijodjodhydrats, so daß die Rk. in folgendem Sinne (M = Farbstoff) verlaufen dürfte: $M \cdot HCl + KJ \cdot J_2 = M \cdot HJ \cdot J_2 + KCl$. Die genannten Farbstoffe sind daher auf diese Weise titrimetrisch zu bestimmen. Eine Ausnahme bilden das Krystallviolett u. das Auramin 0, welche unter den gleichen Bedingungen Trijodjodhydrate, $M \cdot HJ \cdot J_3$, bilden.

Einige dieser Jodkörper nehmen in Berührung mit überschüssiger Jodjodkaliumlösung noch weiter Jod auf unter B. von Polyjodjodhydraten. So bildet unter diesen Bedingungen das Tolusafranin u. Chrysoidin ein Trijodjodhydrat, das Methylenblau ein Tetrajodjodhydrat. Andererseits verlieren einige dieser Jodderivate bei längerer Einw. von Reagenzien oder Lösungsmitteln einen Teil des Jods. Das Dijodjodhydrat des Tolusafranins gibt z. B. bei 5-tägiger Einw. einer konz. $NaHCO_3$-Lsg. 1 Atom Jod, das Tetrajodjodhydrat des Methylenblaues bei 60-maliger Extraktion mittels Chlf. ebenfalls 1 Atom Jod ab. Gegen $NaHCO_3$ ist das letztgenannte Derivat dagegen beständig. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 88 bis 90. 16/2.) DÜSTERBEHN.

H. Staudinger, *Über Ketene.* IV. Mitteilung: *Reaktionen des Diphenylketens.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3062; C. **1906**. II. 1500.) Die Umsetzungen des *Diphenylketens*, $(C_6H_5)_2C:C:O$, wurden mit einer Lsg. dieser Verb. in Ä. oder PAe. ausgeführt. — Das Keten lagert W., Alkohole und Amine unter B. von *Diphenylessigsäure* und ihren Derivaten, $(C_6H_5)_2CH \cdot COR$, an, gibt mit organischen SS. gemischte Anhydride u. mit Natriummalonester etc. Additionsprodd. — Von tertiären Basen konnte nur mit *Chinolin* die *Verb.* $2C_{14}H_{10}O_7 \cdot C_9H_7N$ (zur Konstitution vgl. folgendes Referat) erhalten werden, die bei 121—122° schm. und in Bzl. teilweise, in Chlf. vollständig dissoziiert. — Das Keten lagert sich ferner an einige Verbb. mit Kohlenstoffdoppelbindungen, sowie an einige Körper an, die eine C : N-Bindung haben, — *Additionsprod. an Cyclopentadien*, $C_{14}H_{10}O \cdot C_5H_6$. Krystalle aus PAe., F. 89 bis 90°. — *Chinonverb.*, $C_{14}H_{10}O \cdot C_6H_4O_2$. Weiße Prismen aus Aceton, schm. bei 143° unter B. von Chinon. — Mit Benzylidenanilin gibt das Keten das β-Lactam $C_{27}H_{21}ON$ (s. nebenstehende Formel); Krystalle aus Eg., F. 159—160°. — Beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH wird das Lactam zur entsprechenden *β-Anilidosäure*, $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, aufgespalten; F. 122—123°. Die S. zerfällt leicht in Diphenylessigsäure u. Benzylidenanilin. — Ein Polymeres des Ketens konnte nicht erhalten werden. — Mit Phenylmagnesiumbromid gibt das Keten *Triphenylvinylalkohol*, $(C_6H_5)_2C:C(OH) \cdot C_6H_5$. — Gibt man zu einer Lsg. von Diphenylessigsäurechlorid in h. Bzl. eine tertiäre Base, z. B. Chinolin, im Überschuß hinzu, so erhält man eine Lsg. von Ketenbasen, die alle Rkk. des freien Ketens zeigt, da die Ketenverbb. in Lsg. dissoziiert sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1145—48. 23/3. [11/3.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



H. Staudinger u. **H. W. Klever**, *Über Ketene.* V. Mitteilung. *Reaktionen des Dimethylketens.* (Vergl. auch vorstehendes Ref.) Bei der Darst. des *Dimethylketens*, $(CH_3)_2C:C:O$, entstehen neben diesem Polymerisationsprod., von denen ein Diketon vom F. 113—114° bereits beschrieben ist. Außer diesem ist jetzt ein fl. *dimolekulares Polymeres*, $(C_4H_6O)_2$, isoliert worden, das bei 170—171° sd., pfefferminzartig riecht u. mit NaOH eine in W. ll. S. gibt. — *Monophenylhydrazon*, $C_{14}H_{18}ON_2$; F. 66—67° (aus verd. Essigsäure). — Die Rkk. des Dimethylketons wurden in äth. Lsg. in CO_2- oder H-Atmosphäre untersucht. — Das Keten gibt mit W., Alkoholen oder Aminen die Isobuttersäure, bezw. ihre Derivate. — Es lagert sich an tertiäre Basen an, u. zwar 2 Mol. Keten an 1 Mol. Base. — *Chinolinketen*, $2C_4H_6O \cdot C_9H_7N$. Farblose Krystalle aus PAe., F. 81—82°. — Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren oder beim Erhitzen mit W. auf 120° geht die Chinolinverb. in die *Säure* $C_{17}H_{21}O_3N$ über; F. 152—153°; die S. addiert Br, wird durch alkal. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert und beim Kochen mit konz. HCl in Chinolin u. Isobuttersäure gespalten. — Die Ester der S. entstehen aus ihr mittels Alkoholen u. H_2SO_4 oder aus der Chinolinverb. durch Kochen mit Alkoholen, dem eine Spur HCl zugesetzt ist. — *Äthylester*, $C_{19}H_{25}O_3N$. F. 60,5 bis 61,5°. — *Methylester*, $C_{18}H_{23}O_3N$. F. 58—59°. — Mit Anilin gibt die Chinolinverb. das entsprechende *Säureanilid*, $C_{23}H_{26}O_2N_2$. F. 109—110° (aus Methylalkohol). — *Dimethylketenchinaldin*, $2C_4H_6O \cdot C_{10}H_9N$. F. 119,5—120° (aus Lg.). — *Dimethylketen-p-toluchinaldin*, $2C_4H_6O \cdot C_{11}H_{11}N$. F. 129—130° (aus Lg.). — Bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. Essigsäure gehen die beiden letzten Dimethylketenbasen in die entsprechenden SS. über. — *Säure aus Dimethylketenchinaldin*, $C_{18}H_{23}O_3N$. F. 137 bis 138° (aus Methylalkohol). — *Dimethylketenacridin*, $2C_4H_6O \cdot C_{13}H_9N$. F. 127—128° (aus Methylalkohol); wird beim längeren Kochen mit konz. HCl gespalten; gibt keine S. — Das ölige und sehr unbeständige *Dimethylketenpyridin* gibt mit verd. HCl die entsprechende *Säure* $C_{13}H_{19}O_3N$; F. 84—96° (aus Lg.). — Das Dimethylketenkollidin ist ölig und wird sehr leicht in Kollidin und Isobuttersäure zers. — Den Anlagerungsprodd. und ihren SS. kommen vielleicht die Strukturformeln I. und II. (für Chinolin) zu.



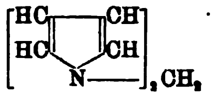
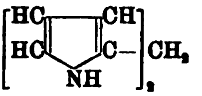
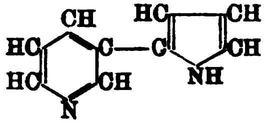
Das Keton lagert sich an Verb. mit Kohlenstoffdoppelbindung und an Körper mit der Bindung C : N an. — *Chinonverb.*, F. 104,5° unter Abspaltung von Chinon. *β-Lactam aus Benzylidenanilin* (III.); Krystalle aus Methylalkohol, F. 148—149°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1149—53. 23/3. [11/3.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Marchlewski, *Studien über natürliche Farbstoffe.* 1. Studien über Lipochrome. a) Über den Farbstoff der Bixa Orleana. Mitbearbeitet von **Ladislaus Matejko** (Biochem. Ztschr. **3**. 287—95; C. **1906**. II. 1264). — 2. Studien über die Bestandteile der Wurzeln der Datisca Cannabina. Mitbearbeitet von **Korczyński**. Als Nachtrag zu dem Referat in C. **1906**. II. 1265 sei die Verb. *Tetrabenzosulfoyldatiscetin* erwähnt. Bildet sich, wenn man Datiscetin (5 g) bei Ggw. von Pyridin mit Benzosulfosäurechlorid (13,9 g) schüttelt. Wird aus Eg. umkrystallisiert. Zu Sternen vereinigte Nadeln. F. 188°; swl. in A. und in Ä. Zus. $C_{15}H_6O_6(SO_2 \cdot C_6H_5)_4$. Als Alkalispaltprodd. konnten bisher nur Phenol u. Salicylsäure nachgewiesen werden. — Die Muttersubstanz des Datiscetins, das *Datiscin* hat die Zus. 54,53% C u. 5,11% H. Es liefert bei der Spaltung mit

verd. H_2SO_4 d-Glucose. Die Analysenwerte stimmen am besten mit der Annahme, daß 1 Mol. derselben aus 1 Mol. Datiscetin u. 1 Mol. Glucose zusammengesetzt ist: $C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6 = C_{21}H_{22}O_{12}$ (bezw. $C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$). — Zur Kenntnis des Chlorophylls. Mitbearbeitet von P. **Koźniewski.** Vff. besprechen die Umwandlung des vom Allochlorophyll und den gelben Lipochromen befreiten *Chlorophylls.* Die Reinigung geschah wie folgt. Ein mit 96%ig. A. erhaltener Extrakt wurde bis zu einem Gehalt von 82% A. mit W. verd., dann mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff, danach der Schwefelkohlenstoff mit dem gleichen Volumen 82%ig. A. durchgeschüttelt. Letzterer nimmt das Allochlorophyll und die Lipochrome auf. Die das reine Chlorophyll enthaltende CS_2-Lsg. wird im Vakuum bei gelinder Wärme verdampft, der Rückstand in Ä. gel. und mit konz. HCl durchgeschüttelt. Hierbei wurde, wie im Falle von Chlorophylllsgg., eine salzsaure Phyllocyaninlsg. und eine äth. Phylloxanthinlsg. erhalten; beide Stoffe stammen demnach von einer und derselben Substanz ab. — Das Studium der Umwandlungsfähigkeit des Phylloxanthins in Phyllocyanin führte vorläufig zu keinem Resultate. (Biochem. Ztschr. **3**. 287—306. [28/12. 1906.] Krakau. Chem.-med. Inst. der Univ.) Rona.

Amé Pictet und **Aug. Rilliet**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd und von Methylenchlorid auf Pyrrol.* Die nachstehend beschriebenen Verss. wurden in der Absicht unternommen, einen experimentellen Beweis für die Möglichkeit zu erbringen, daß die Pyridinkerne gewisser Pflanzenbasen im Sinne der Pictetschen Theorie (Arch. der Pharm. **244**. 389; C. **1906**. I. 1574) in der Weise entstehen können, daß der Formaldehyd als primäres Assimilationsprod. der Kohlensäure auf durch Zerfall von Proteinstoffen gebildetes Pyrrol methylierend einwirkt, und die Methylpyrrole sich hiernach in Pyridinabkömmlinge umlagern. Ferner sollte geprüft werden, ob das C-Atom des Formaldehyds in ähnlicher Weise, wie dies beim Chloroform und Methylenjodid bereits bewiesen ist, sich direkt in den Pyrrolring einlagern kann. Die bisher ausgeführten Verss. haben jedoch bezüglich beider Eventualitäten noch keine sicheren Anhaltspunkte ergeben. — Beim Schütteln mit 40%ig. *Formaldehyd*lsg. verharzt das *Pyrrol* unter starker Wärmeentw.; mit einer 4%ig. Lsg. des Aldehyds liefert es dagegen bei kurzem Erwärmen, besser noch beim Stehenlassen in der Kälte nach Zugabe eines Tropfens H_2SO_4, eine als *Formaldehydpyrrol* bezeichnete Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$ als weiße, in den gebräuchlichen Solvenzien, wie auch in SS. und Alkalien unl. M. — Wird diese Verb. für sich destilliert, so erhält man, neben W. und kleinen Mengen Basen vom Geruch der höheren Pyridine, *α-Methylpyrrol*, $C_4H_4N\cdot CH_3$ (F. des $HgCl_2$-Doppelsalzes 74—75° unter Zers.). — Die Dest. des Formaldehydpyrrols unter Zusatz von Zinkstaub führt dagegen zum *α-Picolin*, $C_5H_4N\cdot CH_3$, dessen $HgCl_2$-Verb. aus W. in Nadeln vom F. 160—161° krystallisiert. — Als 2 Mol. *Pyrrolkalium* mit 1 Mol. *Methylenchlorid* 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt wurden, bildete sich ein zwischen 250—300° übergehendes Öl, das krystallinisch erstarrte und sich durch Behandeln mit A. in 2 Verbb. zerlegen ließ. Die schwerer l. Anteile schieden sich aus A. in Nadeln vom F. 112° ab; sie waren in k. W., SS. und Alkalien unl., in Ä. und Bzl. ll., reagierten nicht mit Kalium, sublimierten schon auf dem Wasserbade in langen Nadeln u. gaben eine violettrote Fichtenspanrk. Sie sind als *N-Methylendipyrrol* (I.) aufzufassen. — Die leichter l. Anteile krystallisierten aus PAe. in Blättchen oder breiten Nadeln; F. 66°; unl. in W., SS., Alkalien; ll. in Ä., Bzl.; Fichtenspanrk. violett. — Die in dem Gemisch etwa in gleicher Menge wie das *N*-Isomere vorhandene Substanz reagiert nicht mit Kalium u. muß daher ein *C*-Methylendipyrrol sein; auf Grund zahlreicher älterer Erfahrungen in der Pyrrolreihe ist anzunehmen, daß sich bei der Umsetzung des *N*-Pyrrolkaliums mit Methylenchlorid zunächst das

oben beschriebene *N*-Methylendipyrrol bildet, welches sich dann bei der Reaktionstemperatur teilweise umlagert, und zwar zum *α-Methylendipyrrol* (II.). In der Tat konnte durch 4-stdg. Erhitzen der Verb. I. auf 300° die bei 66° schm. Verb. II. ebenfalls gewonnen werden. — Als Vff. in der Absicht, auf diesem Wege eine Umlagerung in Pyridinderivate zu erreichen, die beiden Methylendipyrrole durch ein schwach glühendes Rohr dest., erhielten sie neben *Pyrrol* nur *Pyridin*; auch mit konz. HCl ließ sich das erwartete *α-β*-Pyridylpyrrol (III.), mit dessen Hilfe

I.  II.  III. 

eine neue Synthese des Nicotins (= *α*-Pyridyl-*β*-tetrahydro-N-methylpyrrol) möglich gewesen wäre, nicht erhalten. — Die Pyrrylgruppe spaltet sich also noch weit leichter ab, als die Phenylgruppe bei der pyrochemischen Entstehung von Pyridin (PICTET, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1946; C. **1905**. II. 49) neben *β*-Phenylpyridin aus *N*-Benzylpyrrol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1166—72. 23/3. [4/3.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Charles Alexander Keane u. William Walter Scott Nicholls, *Die Kondensation von Salicylamid mit Arylaldehyden.* Erhitzt man Benzaldehyd mit Salicylamid bei Ggw. von HCl oder Natriumacetat, so entsteht durch Kondensation von je einem Mol. eine cyclische Verb. Da dieselbe mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, muß die Hydroxylgruppe des Salicylamids an der Kondensation teilgenommen haben. Nach ihrem Verhalten ist die Verb. *2-Phenyl-1,3-benzoxazon* (I.) Eine analoge Verb. entsteht aus Anisaldehyd und Salicylamid, während aus Benzaldehyd u. dem Methyläther des Salicylamids (o-Methoxybenzamid) *Benzyliden-bis-o-methoxybenzamid* entsteht.

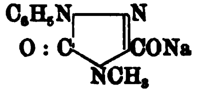
2-Phenyl-1,3-benzoxazon, $C_{14}H_{11}O_2N$ (I.) durch Zusammenschmelzen von Salicylamid mit $1^1/_2$ Mol. Benzaldehyd, Zusatz von einigen Tropfen starker Salzsäure und 5—6-stdg. Erhitzen. Nadeln aus A., F. 169°, ll. in Ä. und Chlf., sll. in h. A. und h. Bzl., unl. in k. W. Zerfällt beim Kochen mit W. wieder in die Komponenten, ebenso mit Alkali in der Kälte und mit SS. beim Kochen. — *1-Acetyl-2-phenyl-1,3-benzoxazon*, $C_{16}H_{13}O_3N$. Beim Erhitzen vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid. Dünne Prismen aus A., F. 88°, wl. in sd. W., ll. in k. Bzl. Wird beim Erhitzen mit Alkali oder SS. zers. Mit k. konz. H_2SO_4 entsteht Benzaldehyd und N-Acetylsalicylamid. — *2-p-Methoxyphenyl-1,3-benzoxazon*, $C_{15}H_{13}O_3N$ (II.) entsteht analog

I. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{O-CH\cdot C_6H_5}$ II. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{O-CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3}$

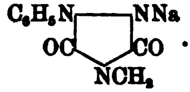
aus Anisaldehyd und Salicylamid. Prismen aus A., F. 166—167°, wl. in k. A. und k. Bzl., ll. im Chlf., h. A. und h. Bzl. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{15}O_4N$. Prismen aus A., F. 91°. — *Benzyliden-bis-o-methoxybenzamid*, $C_{23}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)_2$. Entsteht analog aus Benzaldehyd und o-Methoxybenzamid. Nadeln. F. 156°, wl. in k. A. und k. Bz., ll. in h. A. und h. Bzl. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert und ist gegen Alkalien und SS. beständiger als die cyclischen Verbb. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 36. 15/2; Journ. Chem. Soc. London **91**. 264—68. März. Aldgate. Sir JOHN CASS Technical Inst. Chem. Depart.) POSNER.

S. F. Acree, *Über die Salze tautomerer Verbindungen. 8. Abhandlung über Urazole. Vorläufige Mitteilung.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 618; C.

1904. I. 956; Amer. Chem. Journ. 32. 606; C. 1905. I. 450.) Die Verss. des Vfs. erstrecken sich auf die Äthylierung von *1-Phenyl-4-methylurazol* mittels Jodäthyls. Es wird die Hypothese aufgestellt und begründet, daß das Salz einer tautomeren Verb. bei der Rk. mit einem Halogenalkyl zwei Verbb. bildet, weil das tautomere Salz aus einer Mischung zweier sich im Gleichgewicht befindenden tautomeren Salze besteht, von denen jedes einzelne mit dem Halogenalkyl reagiert. So existiert z. B. das Na-Salz des 1-Phenyl-4-methylurazols in den Formen:



und:

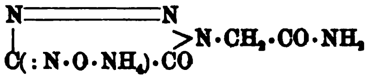


Bei der Alkylierung entstehen demnach zwei tautomere Äthylverbb., die als N-Ester u. O-Ester bezeichnet werden, die sich nicht ineinander umwandeln können. WHEELERs Theorie, daß sich nur die eine Form direkt, die andere erst später bildet, ist unwahrscheinlich, da das Verhältnis der beiden Formen sich mit der Zeit und der Temperatur nicht ändert. Die quantitativen Verss. machen es wahrscheinlich, daß nur die Urazolionen, u. zwar nach einer Gleichung der 2. Ordnung, mit dem Äthyljodid reagieren. Der Einfluß des Kations ist insofern von Einfluß, als durch ihn das ursprüngliche Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen des Urazols verschoben wird. Je elektronegativer das Metall ist, um so mehr von dem O-Ester wird gebildet. Auch die Abhängigkeit des Verhältnisses von O- zu N-Ester vom Lösungsmittel und seine Unabhängigkeit von der Temperatur kann durch diese Theorie erklärt werden. (Amer. Chem. Journ. 37. 71—85. Jan. 1907. [Juni 1906]. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

Th. Curtius, August Darapsky u. Ernst Müller, *Über 1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure.* (Vgl. S. 1026 und HANTZSCH, SILBERRAD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 77; C. 1900. I. 456.) Das Dikaliumsalz der *1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure* gibt mit dem $2^1/_2$-fachen der berechneten Menge verd. H_2SO_4 das saure Salz, nicht die freie S.; letztere, $C_4H_4O_4N_4$ = $NH_2 \cdot N{<}{C(CO_2H):N \atop C(CO_2H):N}$, entsteht erst mit einem sehr großen Überschuß (20—30 Mol.) verd. H_2SO_4 in 30%ig. Lsg.; farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 77°; zers. sich beim Schmelzen glatt unter B. von *N-Aminotriazol:* $C_4H_4O_4N_4 + H_2O = H_2O + 2CO_2 + C_2H_4N_4$. Ll. in k. W.; mit sd. W., sowie schon beim Liegen an der Luft entweicht CO_2. Unl. in k. A.; mit h. A. zerfällt sie in CO_2 u. N-Aminotriazol. Beim Übergießen mit konz. HCl oder konz. H_2SO_4 löst sie sich unter lebhafter CO_2-Entw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1194—97. 23/3. [11/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Th. Curtius und Ernst Welde, *Über das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazolon-1-acetamids).* (Vgl. CURTIUS, THOMPSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3398; C. 1906. II. 1824.) Die aus 5-Oxytriazol-1-acetamidammonium mit HNO_2 entstehende Verb. ist als NH_4-Salz eines 4-Nitroso-(bezw. Isonitroso)5-oxytriazol-1-acetamids = I. zu betrachten. Formel II. (vgl. DIMROTH, TAUB, S. 112) erscheint weniger wahrscheinlich, da die NH_4-Gruppe nach der Einw. der HNO_2 im Molekül bleibt.

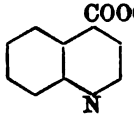
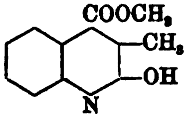
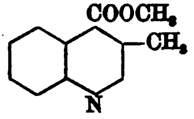
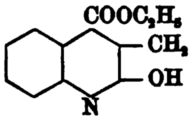
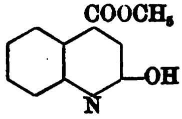
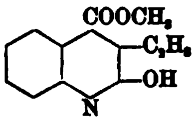
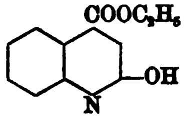
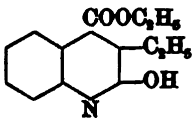
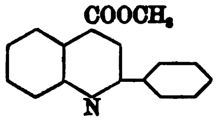
I.

II. 

Zur Darst. des *4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamidammoniums* gibt man zu einer Lsg. von 2 g *5-Oxytriazol-1-acetamidammonium* in 2 ccm W. eine Lsg. von 4 g

$NaNO_2$ in 10 ccm W., fügt zur stark abgekühlten Fl. 3 ccm Eg., überschichtet mit 60 ccm Ä. und schüttelt. Anisotrope, viereckige Täfelchen mit Dichroismus von Violett nach Gelb, verpufft bei 138°; wl. in A., all. in W. Die tief violettrote wss. Lsg. wird mit HCl gelb; die salzsaure Lsg. entfärbt sich beim Kochen allmählich unter N-Entw., während sich die essigsaure Lsg. auch beim Erwärmen nur langsam verändert. Die Verb. zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosork. nicht. Mit Bromwasser gibt sie eine farblose Verb. der Zus. 1 Mol. 5-Oxytriazol-1-acetamid + 2 At. Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1197—1200. 23/3. [11/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Hans Meyer, *Über sterische Behinderungen bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren.* Beim Studium der Gesetze der sterischen Behinderungen ist die Reziprozität der Behinderung (vgl. HERZIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2119; C. **94**. II. 675; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **26**. 1303; C. **1906**. I. 556) fast niemals gebührend berücksichtigt worden. Weiter könnten sich wie in anderen Fällen (vgl. H. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 198; Monatshefte f. Chemie **27**. 31; C. **1906**. I. 747. 1235) Äthyl- und Methylester, sowie auch Äther, in bezug auf Stabilität ganz außerordentlich unterscheiden, so zwar, daß ein Überkompensieren der sterischen Verhältnisse statthat, z. B., daß ein sterisch behinderter Methylester leichter entstehen oder dissoziieren kann, als der ihm analog gebaute, nicht sterisch behinderte Äthylester. Die bei Verseifung verschiedener substituierter Cinchoninsäureester gemachten Erfahrungen zeigen, daß diese Vermutung begründet ist.

	Formel des Esters	Verseifung durch Soda	Verseifung durch Lauge		Formel des Esters	Verseifung durch Soda	Verseifung durch Lauge
I.		12%	100%	VI.		45%	100%
II.		0	0	VII.		7	100
III.		90	100	VIII.		18	100
IV.		60	100	IX.		0	100
V.		0	0				

Die Resultate des Vfs. — er durchfeuchtete je 1 g Ester mit 10 ccm A. u. erhitzte mit 60 ccm $^1/_1$-n. Sodalsg. eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade, resp. 2 Stdn. lang mit $5^0/_0$ig. Kalilauge — sind in der obigen Tabelle niedergelegt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich: Eine Reihe von Estern wird weit leichter verseift, als ihre Stammsubstanz (III., IV., VI., VIII.); alle diese enthalten OH in α-Stellung. Der die Verseifung beschleunigende Einfluß der o-Substitution macht sich bemerkbar beim Vergleich der Methylester III., II. und VI. ($90^0/_0$, $0^0/_0$, $45^0/_0$), der Äthylester ($60^0/_0$, $0^0/_0$ u. $7^0/_0$), bei den Methylestern der β-Äthylcinchoninsäurereihe ($90^0/_0$, $0^0/_0$ u. $18^0/_0$) und bei deren Äthylestern ($60^0/_0$, $0^0/_0$, $0^0/_0$). Das Cinchoninsäureestermolekül wird aber nicht ausschließlich durch Substitution in β-Stellung stabiler gemacht: Der Methylester der α-Phenylcinchoninsäure verträgt 2-stündiges Erhitzen mit KOH. Enorm ist der Einfluß, den der Ersatz von Methyl durch Äthyl auf die Stabilität der Carboxalkyle ausübt, von nachstehenden 6 Estern sind zwar

—γ	CO_2CH_3	$CO_2C_2H_5$	CO_2CH_3	$CO_2C_2H_5$	CO_2CH_3	$CO_2C_2H_5$
—β	—H	—H	$—CH_3$	$—CH_3$	C_2H_5	C_2H_5
—α	—OH	—OH	—OH	—OH	—OH	—OH
N	90 :	60	45 :	7	18 :	$0^0/_0$ Verseifung

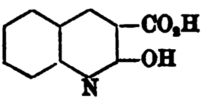
vier sterisch behindert, aber die Behinderung ist nur bei den Äthylestern an der erschwerten Verseifbarkeit zu erkennen u. dabei scheint der Cinchoninsäureäthylester noch stabiler zu sein, als einer der beiden sterisch behinderten.

β-Methylcinchoninsäure. Die als *Methylester* der Säure von Ornstein (vgl. das Ref. auf S. 1267) beschriebene Substanz ist ein Gemisch von freier Säure und Betain. — *α-Oxy-β-methylcinchoninsäuremethylester* (VI.); entsteht aus dem Ag-Salz, (nicht überschüssigem) Methyljodid und ohne Methylalkohol bei nicht zu hoher Temperatur; F. 177—178°. — *α-Oxy-β-methylcinchoninsäurechlorid*; gibt beim Erhitzen mit trocknem HCl-haltigen Benzol, mit Thionylchlorid bei 100° im Rohr oder am besten mit PCl_5 das *Chlorid der α-Chlor-β-methylcinchoninsäure*; aus diesem entsteht mit überschüssigem Methylalkohol bei 100° der *α-Chlor-β-methylcinchoninsäuremethylester*; aus diesem Methylester u. überschüssigem Methylalkohol bei 100° entsteht aber nicht *α-Methoxy-β-methylcinchoninsäuremethylester* (Ornstein), sondern *α-Oxy-β-methylcinchoninsäuremethylester* vom F. 177—178°. Das von Ornstein u. Mulert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1906; C. **1906**. II. 129) als isomerer Methylester beschriebene Präparat ist ein Gemisch von freier Säure und Methylester. — *α-Phenylcinchoninsäurechlorid*; entsteht aus der Säure beim Kochen mit Thionylchlorid; wl. Krystalle; gibt mit Methylalkohol den *Methylester*, fast farblose Blättchen, werden beim Reiben elektrisch, F. 58°. — *Amid*; aus dem Methylester oder Chlorid u. wss. NH_3; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 155°, swl. in W. — *α-Oxy-β-methylcinchoninsäureäthylester*; aus dem Chlorid der Säure bei längerem Kochen mit absol. A.; lange Nadeln (aus verd. A.), F. 167°, ll. in konz. Mineralsäuren. — *α-Oxy-β-äthylcinchoninsäureäthylester*; aus dem *Chlorid* (krystallisiert fast unzers. aus sd. A., F. gegen 190°) bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol; lange Nadeln, F. 133—134°. (Monatshefte f. Chemie **28**. 33—46. 16/2. 1907. [22/11.* 1906.] Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) Bloch.

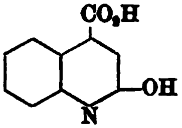
Hans Meyer, *Über Alkylwanderungen in der Pyridinreihe.* Entgegen v. Pechmann und Baltzer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3146; C. **92**. I. 85) können nicht nur Äther der Pyridone u. Chinolone, sondern unter Umständen auch Ester derselben durch Erhitzen in N-alkylierte Isomere, Betaine, verwandelt werden. Nach Kirpal (Monatshefte f. Chemie **23**. 239; **24**. 519; C. **1902**. I. 1367; **1903**. II. 888) lagern sich die beiden sauren Cinchomeronsäureester bei 150—160° um, beide zu Apophyllensäure; in jedem Fall ist hier die B. des γ-Esters und des ent-

sprechenden Betains anzunehmen. Da Verss., den Nicotinsäure- und Picolinsäureester umzulagern, erfolglos blieben (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 584; C. **1902**. I. 570; KIRPAL, Monatshefte f. Chemie **24**. 520; C. **1903**. II. 888), so ist vorläufig anzunehmen, daß nur Ester der γ-Reihe hierzu geeignet sind. Aber auch hier ist die γ-Betainbildung auf diesem Wege keine allgemeine Rk., sondern der Einfluß weiterer Substituenten ist von ausschlaggebender Bedeutung. Es können also Äther der α- und γ-Reihe zumeist, die Ester der γ-Reihe unter günstigen Umständen in N-alkylierte Derivate verwandelt werden. Vf. prüfte nachstehende Reihe von Substanzen (I., II. u. III.) mit OH in α-, CO_2H in β-, γ- oder β'-Stellung auf ihr diesbezügliches Verhalten:

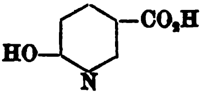
I.



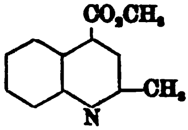
II.



III.



IV.

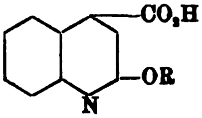


Versuche substituierte Ester in Betaine umzulagern. Von den Methylestern der Cinchoninsäure, α-Oxycinchoninsäure, α-Phenylcinchoninsäure, β-Methylcinchoninsäure, α-Oxy-β-methylcinchoninsäure und α-Methylcinchoninsäure gelang es bei keinem eine Umlagerung durchzuführen; ebenso negativ verliefen Verss. KIRPALs mit neutralem Cinchomeronsäuremethyl- u. -äthylester. — *α-Methylcinchoninsäure, Methylester* (IV.); aus der S. und Diazomethan; F. 61—62°, ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl.; ist in nicht ganz reinem Zustand leicht veränderlich, färbt sich an der Luft rot, nicht unzers. destillierbar; gibt in alkoh. Lsg. mit wss. NH_3 das *Amid*, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 238°; ll. in A., wl. in W., geht in verd. Lsg. mit Bromlauge in γ-Aminochinaldin über.

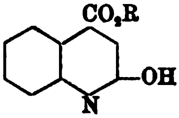
Versuche mit α-Oxychinolin-β-carbonsäure (I.). Zur Darst. von *o-Nitrobenzalmalonsäure* erhitzt man 50 g Malonsäure, 50 g o-Nitrobenzaldehyd u. 25 g Eg. während weniger Minuten auf 135°, dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad; F. 162°; zur Überführung in *α-Oxychinolin-β-carbonsäure*, $C_{10}H_7O_3N$ (I.), erhitzt man 50 g davon mit 500 g W. und 50 ccm konz. NH_3 zum Sd., versetzt 500 g Eisenvitriol, der heiß mit 2 l W. in Lsg. gebracht war, mit 350 ccm NH_3 und gießt beide zusammen; farblose Nadeln. — *Methylester;* aus der S. mit Methylalkohol u. H_2SO_4, besser mittels Diazomethan; lange Nadeln (aus Ä. oder A. + W.), F. 186°, swl. in Ä. — Aus *α-Chlorchinolin-β-carbonsäure* (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 459) entstehen mit überschüssigem Na-Methylat u. Methylalkohol bei 100° wenig α-Oxychinolin-β-carbonsäure und hauptsächlich *α-Methoxychinolin-β-carbonsäure;* farblose Nadeln (aus Ä.), F. 182°, gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt einen anhydridähnlichen Körper (vgl. FRIEDLÄNDER, GÖHRING) u. wenig α-Methoxychinolin, aber keine N-Methylverb. und keinen durch Umlagerung entstandenen *Oxysäureester;* dieser ist sehr leicht, schon durch Kochen mit W., verseifbar.

Versuche mit α-Oxycinchoninsäure (II.). Der Körper von KÖNIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 2155) ist ebenso wie der durch Umlagerung von α-Methoxycinchoninsäure erhältliche in Sodalsg. bei Zimmertemperatur langsam, beim Erhitzen rasch löslich; die Umlagerung erfolgt nach folgenden Formeln und

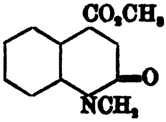
V.



$\longrightarrow$ VI.



VII.



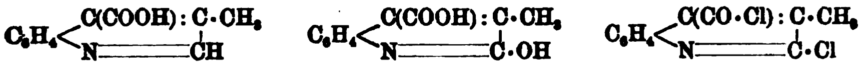
nicht zum Betain, denn die Lsg. in Soda verläuft unter Verseifung zu Oxycinchoninsäure, ein Verhalten, das Betaine niemals zeigen. Der Vf. führte außerdem *Methylencinchoxinsäure*, ROSERs *N-Methylchinolon-γ-carbonsäure* (LIEBIGs Ann. **272**. 226; **282**. 366) mittels Thionylchlorid in ein schön krystallisierendes *Chlorid* über, das einen in schwach gelblichen Nadeln (aus Ä.) krystallisierenden Ester (VII.) vom F. 122° liefert; ll. in A. und Ä., wl. in W. Daraus und aus Mischschmelzpunkten konnte Vf. den Streit über die Konstitution der CLAUSschen Cinchoxinsäuren endgültig zu Gunsten der ROSERschen Auffassung entscheiden.

Versuche mit α'-Oxynicotinsäure (III.). *α'-Oxynicotinsäure* (F. gegen 250°); aus α'-Chlornicotinsäure, Natriummethylat und Methylalkohol bei 110°; das Hauptprod. hierbei ist *α'-Methoxynicotinsäure;* glänzende Blättchen (aus W. und Aceton), F. 173°, zers. sich über 260° unter Gasentw. in α'-Oxynicotinsäure und wenig *α-Methoxypyridin;* dieses liefert beim Erhitzen auf 290° entgegen v. PECHMANN u. BALTZER ein in W. viel leichter l. Prod., das neben Methoxyl N-Methyl enthält. — *α'-Methoxynicotinsäuremethylester;* aus der S. und Diazomethan; sehr krystallisationsfähig, F. 42° (statt 122°, vergl. Monatshefte f. Chemie **26**. 1330; C. **1906**. I. 558), Kp. 256°, riecht nach Anis, ist bei Zimmertemperatur flüchtig, ll. in den organischen Lösungsmitteln.

Die theoretischen Ergebnisse faßt Vf. in folgender Weise zusammen: 1. Methyl-(Äthyl)äthersäuren der Pyridinreihe, deren Carboxyl in o-Stellung zur OCH_3-Gruppe steht, werden beim Erhitzen in alkylfreie Anhydride verwandelt. Als Nebenprod. entsteht unter CO_2-Abspaltung alkyliertes Pyridon. — 2. Methyl(Äthyl)äthersäuren der m-Reihe gehen beim Erhitzen fast quantitativ in die isomeren Oxysäureester über. Als Nebenprod. wird etwas freie S. erhalten. — 3. Methyläthersäuren der p-Reihe werden beim Erhitzen unter B. freier Oxysäure zerlegt. Als Nebenprod. entsteht etwas alkyliertes Pyridon. — 4. In keinem Falle tritt also die sonst typische Wanderung des α-Methyls an den Stickstoff ein, wenn sich im Kerne noch eine Carboxylgruppe befindet: selbst wenn diese Carboxylgruppe verestert ist (Methoxynicotinsäureester), wird die Umlagerung verhindert. — Dieses Verhalten der Äthersäuren steht im direkten Gegensatze zu jenem der Estersäuren (Cinchomeronsäureester), in welchen die freie Carboxylgruppe der einzige Substituent zu sein scheint, der Betainbildung ermöglicht. (Monatshefte f. Chemie **28**. 47—62. 16/2. 1907. [6/12.* 1906.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) BLOCH.

G. Ornstein, *Darstellung und Verhalten der β-Methyl- und β-Methyl-α-oxycinchoninsäure.* In Ergänzung der Verss. von MULERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1901; C. **1906**. II. 129) hat Vf. nach dem Verf. von PFITZINGER *Isatin* und *Propionaldoxim* durch 12- bis 16-stünd. Erwärmen in 40%ig. KOH zur *β-Methylcinchoninsäure* (I.) kondensiert, wobei die Ausbeute 70% der Theorie erreichte. Perlmutterglänzende Blättchen aus W., die 2 Mol. H_2O enthalten, das sie im Vakuum leicht abgeben: F. 254° (vgl. DANIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2259); l. in h. W., A., Eg., swl. in Bzl. und Ä. — Das Chlorhydrat scheidet sich aus konz. HCl in bei 240—241° schm. durchsichtigen Nadeln aus, die von W. sofort zerlegt werden.

I. II. III.



— Pt-Salz, $(C_{11}H_9O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$. Hellorangegelbe Nadeln aus wenig W. + HCl; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Pikrat, $C_{11}H_9O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Verfilzte, gelbe Nädelchen aus wenig A.; F. 222—223°. — Na-Salz. Weißes Pulver; l. in W. und A. — Ag-Salz, $C_{11}H_8O_2NAg$. Nädelchen aus sehr viel sd. W.; ll. in

SS. und Ammoniak; zerfällt beim Erhitzen unter CO_2-Entw. und B. von *β-Methylchinolin*. — Da in der *β*-Methyl- und *β*-Methyl-*α*-oxycinchoninsäure die beiden dem Carboxyl benachbarten C-Atome durch CH_3, bezw. einen Benzolrest substituiert sind, zeigen diese Säuren die Erscheinung der *sterischen Hinderung* im Sinne der V. MEYERschen Regel: sie lassen sich mit A. + HCl nicht verestern, und die auf anderem Wege dargestellten Ester sind, ebenso wie die entsprechenden Amide, nur schwer wieder zu verseifen. — Der *Methyl-* und der *Äthylester der β-Methylcinchoninsäure* wurden durch 5-stünd. Erhitzen des Ag-Salzes der S. mit den berechneten Mengen der erforderlichen Alkyljodide im Rohr auf 100—150° erhalten. Der Äthylester krystallisiert nicht; sein Pikrat, $C_{18}H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, scheidet sich dagegen aus A. in hellgelben Nadeln vom F. 175—176° ab. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Matte, orangefarbene Plättchen aus W.; F. 224—225°. — Der Methylester, $C_{12}H_{11}O_2N$, bildet ein weißes, lockeres, in Methyl- und Äthylalkohol ll., in Ä. und Bzl. unl. Pulver und reagiert nicht mit NH_3. — Das *β-Methylcinchoninsäurechlorid*, $C_{11}H_8ONCl$, entstand beim 5-stünd. Erhitzen der S. mit dem 3-fachen Gewicht Thionylchlorid im Rohr auf 100°; Warzen oder Nadeln aus Chlf. + Lg. — Beim Einleiten von NH_3 in die Bzl.-Lsg. des Chlorids fiel das *Amid*, $C_{11}H_{10}ON_2$, als weißes Pulver aus; Nadeln aus W.; F. 228—229°; ist gegen 15%ig. sd. KOH beständig, wird aber von $NaNO_2$ glatt verseift. — *Anilid*, $C_{17}H_{14}ON_2$, aus dem Chlorid und Anilin in Bzl.; Flocken oder Nadeln aus verd. A.; F. 238—239°.

Die *β-Methyl-α-oxycinchoninsäure* (II.) läßt sich durch Eintragen der Säure I. in ein geschm. Gemisch von 5 Thln. KOH + 2 Tln. W., sowie nach der Methode von CAMPS durch Kochen von aus Isatin und Propionsäureanhydrid hergestelltem *Propionylisatin* mit 2%ig. NaOH gewinnen; auf letzterem Wege ist sie inzwischen auch von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie **26**. 1322; C. **1906**. I. 557) bereitet worden, der für sie den F. 315—317° angibt. Vf. beobachtete, daß die aus h. W. in Nadeln krystallisierende S. 1 Mol. H_2O enthält und bei 311—312° fl. wird. — Na-Salz. Weißes, in W. sll. Pulver. — Ag-Salz. Nädelchen aus sehr viel W. — Durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf 100° wird die S. in das *Chlorid der β-Methyl-α-chlorcinchoninsäure* (III.) umgewandelt; gelbliche, prismatische, ll. Krystalle aus PAe.; F. 52°. — Beim Kochen dieses Chlorids mit W. bis zur Lsg. erhält man, neben *β-Methyl-α-chlorcinchoninsäure*, auch kleine Mengen *β*-Methyl-*α*-oxycinchoninsäure, die beim Auskochen des getrockneten Prod. mit Aceton ungel. bleiben. Die chlorhaltige S. wird aus Aceton durch PAe. in Nädelchen vom F. 191—192° gefällt; beim Erhitzen mit W. auf 120° geht sie in die Oxysäure über. — Das *Amid*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, wird aus der Lg.-Lsg. des Chlorids durch NH_3 gefällt; Nadeln aus wenig A. + W.; F. 270—271°. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}ON_2Cl$, aus dem Chlorid u. Anilin; Flocken aus A.; F. 267—268°. — Dampft man eine methylalkoh. Lsg. des Chlorids rasch ein, so hinterbleibt der *β-Methyl-α-chlorcinchoninsäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_2NCl$, als ein hellgelber Sirup, der bald zu Krystallhäufchen erstarrt; Nadeln aus Ä.; F. 78—79°. — Erhitzt man dagegen das Chlorid mit überschüssigem Methylalkohol 2 Stunden auf 100°, so gewinnt man den *β-Methyl-α-methoxycinchoninsäuremethylester* (IV.); Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 184—185°. — Alle Verss., durch Verseifung dieses Esters oder durch Methoxylieren der *β*-Methyl-*α*-chlorcinchoninsäure zu der entsprechenden *α*-methoxylierten, freien Säure zu gelangen, schlugen fehl; als der Ester mit W. auf 180° erhitzt wurde, schieden sich zwar Nadeln (F. nach dem Umlösen aus verd. Methylalkohol 297°) von der erwarteten Zus. aus, die sich jedoch durch ihre Unlöslichkeit in Alkalicarbonaten u. verd. SS., sowie durch ihre Leichtlöslichkeit in freiem Alkali als der isomere *Methylester der β-Methyl-α-oxycinchoninsäure* zu erkennen gaben; das Methyl am Hydroxyl ist demgemäß hier leichter abspaltbar als das am Carboxyl haftende. — *Amid* und *Anilid der β-Methyl-α-oxycinchoninsäure* wurden aus den entsprechenden Derivaten der *β*-Methyl-*α*-chlorcin-

choninsäure durch Erhitzen mit W. im Rohr auf 180° hergestellt. Amid, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Schm., aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, bei 353—354°. — Anilid, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Krystalle aus A. + PAe.; F. 314—315°.

IV.

V.

β-Methyl-α-anilidocinchoninsäureanilid (V.) bildete sich beim Erhitzen des Chlorids mit Anilin auf 200°; Kryställchen aus viel Eg.; F. 322—323°. — Das *β-Methylcarbostyril* (VI.) entstand durch Erhitzen des gepulverten Ag-Salzes der *β*-Methyl-*α*-oxycinchoninsäure im CO_2-Strom als gelblichweißes Sublimat; aus wenig A. + h. W. schied es sich in federartigen Nadeln, aus Aceton in glänzenden Prismen ab; F. 234—235°. — Wird das *β*-Methylcarbostyril mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 130—140° erhitzt, das Prod. in NaOH aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert, so geht das *β-Methyl-α-chlorchinolin*, $C_{10}H_8NCl$, in Öltropfen über, die schon im Kühler zu bei 89—90° schm. Krystallen erstarren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1088—95. 23/3. [März.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

VI.

STELZNER.

Amé Pictet u. **G. Jenny**, *Über Brucinoxyd.* Ebenso wie das Strychnin (PICTET, MATTISSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2782; C. **1905**. II. 1101) löst sich auch das *Brucin* bei gelindem Erwärmen in 3%ig. Hydroperoxyd unter B. eines *Amin-N-oxydes*. Beim Erkalten der Fl. scheidet sich das *Brucinoxyd* in Prismen der Zus. $C_{23}H_{26}O_5N_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ ab, die wasserhaltig bei 124—125°, wasserfrei bei 199° unter Zers. und Ausstoßung von Dämpfen schm., die den Fichtenspan rot färben; ll. in A. u. Chlf., unl. in Ä., PAe. u. Bzl.; auch von k. W. wird es reichlich aufgenommen; die gegen Lackmus u. Phenolphthalein neutrale Lsg. schmeckt intensiv bitter; bei langsamem Eindunsten setzt sie große, gut ausgebildete Krystalle ab, die nach WUNDER ebenso wie das Strychninoxyd dem rhombischen System angehören, aber mit letzterem nicht isomorph sind. — Das Brucinoxyd gibt mit HNO_3, $SnCl_2$, $(NH_4)_2S$, H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ die gleichen Farbenrkk. wie das Brucin selbst. — Das Rohprod. färbt sich mit KJ-Stärkelsg. blau; löst man es aber mehrmals aus W. um oder erwärmt die wss. Lsg. kurze Zeit mit Platinschwamm, so verschwindet diese Rk., die demnach wahrscheinlich auf die Beimengung einer Verunreinigung (Peroxyd?) zurückzuführen ist. — Dasselbe gilt übrigens auch für das *Strychninoxyd*; bezüglich des letzteren tragen Vff. ferner berichtigend nach, daß es in völlig reinem Zustande wasserhaltig erst bei 207° u. wasserfrei bei 216—217° fl. wird; die ältere Angabe, daß die Salze des Strychninoxyds von Ammoniak nicht gefällt werden, gilt nur für verdd. Lsgg. — Von SO_2 wird das Brucinoxyd quantitativ zu *Brucin* reduziert. In wss. Lsgg. ist es schwach linksdrehend: $[\alpha]_D^{17} = -1,66°$. Seine physiologische Wrkg. ist nach BABEL, ähnlich derjenigen des Strychninoxyds, eine paralysierende und curareartige, doch fehlen ihm die beim Strychnin u. Brucin stets auftretenden Krampfwrkgg. vollständig, auch ist es weit weniger giftig als diese Basen. Für Meerschweinchen ist die letale Dosis pro 100 g Körpergewicht 0,065—0,070 g Brucinoxyd, während sie beim Kaninchen für das Brucin 0,0012 g beträgt. — Das Brucinoxyd ist eine einsäurige Base; seine Salze sind in W. löslicher als diejenigen des Strychninoxyds und krystallisieren im Gegensatz zu diesen wasserhaltig; sie sind wie die Base selbst, linksdrehend u. werden durch Reduktionsmittel, z. B. SO_2, in Brucinsalze übergeführt. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{26}O_5N_2 \cdot HCl + H_2O$. Krystallinisches Pulver aus A. + Ä.; schm. oberhalb 300°; in A. und W. zll.; $[\alpha]_D^{18} = -11,17°$, bezw. —13,95°. — Pt-Salz, $(C_{23}H_{26}O_5N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerote, ebenfalls erst oberhalb 300° schm. Krystalle aus W. — Nitrat, $C_{23}H_{26}O_5N_2 \cdot HNO_3 + H_2O$. Prismen

aus wenig h. W.; zers. sich bei ca. 240°; $[\alpha]_D^{20}$ = —11,36° (in wss. Lsg.). — H_2SO_4 fällt aus der w., alkoh. Lsg. ein saures Sulfat als krystallinische, oberhalb 300° schm. M. — Pikrat. Gelbe, in k. W. wl. Nadeln, die beim Trocknen an der Luft orangerot werden und beim Erhitzen verpuffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1172 bis 1175. 23/3. [4/3.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Harry Burrows u. Charles Alexander Keane, *Die Kondensation von Diäthylmalonamid mit Aldehyden. Diäthylmalonamid* kondensiert sich beim Erhitzen mit Benzaldehyd bei Ggw. von HCl zu einer cyclischen Verb. der Pyrimidingruppe, nämlich: *4,6-Diketo-2-phenyl-5,5-diäthylhexahydropyrimidin* (I.). Analog reagiert Diäthylmalonamid mit Zimtaldehyd. Beide Verbb. bilden Diacetylderivate. Chloral reagiert ebenfalls mit Diäthylmalonamid, bildet aber kein Kondensationsprodukt, sondern nur ein Additionsprod.

4,6-Diketo-2-phenyl-5,5-diäthylhexahydropyrimidin, $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (I.). Diäthylmalonamid wird mit etwas mehr als 1 Mol. Benzaldehyd u. einigen Tropfen starker Salzsäure 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Anstatt Benzaldehyd kann auch Benzalchlorid genommen werden. Prismen aus A., F. 262°, wl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in PAe. Wird beim Kochen mit verd. HCl nicht verändert, beim Kochen mit NaOH in die Komponenten zerlegt. — *4,6-Diketo-1,3-diacetyl-2-phenyl-5,5-diäthylhexahydropyrimidin*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus PAe., F. 147°, ll. in Chlf., Bzl. u. h. A. Beim Behandeln mit k. konz. H_2SO_4 wird die Pyrimidinverb. regeneriert. — *4,6-Diketo-2-cinnamyl-5,5-diäthylhexahydropyrimidin*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$ (II.) entsteht analog der Phenylverb. Nadeln aus A., F. 241°,

I. $C_6H_5\cdot CH{<}{\substack{NH\cdot CO\\ NH\cdot CO}}{>}C(C_2H_5)_2$ II. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH{<}{\substack{NH\cdot CO\\ NH\cdot CO}}{>}C(C_2H_5)_2$

ll. in h. A. u. Chlf., wl. in Ä., ll. in h. Bzl. — *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. F. 125°, ll. in Ä., Chlf., Bzl. u. h. A. — *Chloraldiäthylmalonamid*, $C_9H_{15}O_3N_2Cl_3$ = $(C_2H_5)_2C(CO\cdot NH_2)_2,CCl_3\cdot CHO$. Durch Erhitzen molekularer Mengen Chloral und Diäthylmalonamid mit einigen Tropfen Salzsäure. Farblose Prismen aus h. A., F. 178°, ll. in h. W., A. und Ä. Beständig gegen h. verd. Salzsäure. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 36—37. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 269—71. März. Aldgate. Sir JOHN CASS Technical Inst. Chem. Department.) POSNER.

Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, *Über die Hydrolyse der 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3421; C. **1906**. II. 1826.) Die Vermutung der Vff., daß die Hydrolyse der Tetrazindicarbonsäure (*Bisazoxyessigsäure*) analog der des Amids verläuft, bestätigte sich; es gelang, sämtliche Zwischenprodd. zu fassen. Bei der Hydrolyse des *Tetrazins* wäre je 1 Mol. Formaldehyd, Hydrazin, Ameisensäure und N zu erwarten; statt dessen entsteht weniger N, mehr Hydrazin und kein Formaldehyd, indem der zunächst entstehende Formaldehyd noch unverändertes Tetrazin zu Dihydrotetrazin reduziert, das bei der Hydrolyse keinen N, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert.

Zur Darst. von *1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure* suspendiert man 20,8 g Bisdiazoessigsäure in 50 ccm W., gibt eine Lsg. von 27,2 g kryst. Natriumacetat in 100 ccm W. zu, dann unter Kühlung 27,6 g $NaNO_2$, gelöst in 50 ccm W., dann nach 1-stünd. Stehen 20 ccm verd. Essigsäure, fällt das entstandene Na-Salz mit A. aus und zers. es mit gekühlter, verd. HCl. Die Hydrolyse der S. durch Kochen mit W. führt unter Abspaltung von N und etwas CO_2, die von einer Nebenrk. herrührt, zu dem *sauren Hydrazinsalz der Glyoxylhydrazinooxalsäure*, $C_4H_8O_5N_4$ = $CO_2H\cdot CH:N\cdot CO\cdot CO_2H,+N_2H_4$; weiße Nädelchen (aus sd. W.), sintert stark bei 190°, F. gegen 243° unter Zers. (Vgl. dazu HANTZSCH, LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. **33**. 3668; C. **1901**. I. 368.) In der durch Kochen der Tetrazindicarbonsäure mit W. entstandenen Lsg. läßt sich keine Oxalsäure, dagegen mit Phenylhydrazin Glyoxylsäure und mit Benzaldehyd Hydrazin nachweisen. Die Konstitution des obigen Salzes wird durch Abbau und Synthese bewiesen. Es entsteht ferner durch Digerieren von Tetrazindicarbonsäure mit W. von 30° bis zur Entfärbung und Neutralisation der Hälfte der entstandenen freien Glyoxylhydrazinoxalsäure mit Hydrazin und Zusatz der zweiten Hälfte der Säure.

Beim Schütteln der durch Zers. von Tetrazindicarbonsäure mit W. von 30° erhaltenen Lsg. mit Benzaldehyd entsteht *Benzalhydrazinooxalsäure*, $C_9H_8O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$, indem der Benzaldehyd die Glyoxylsäure aus dem Molekül verdrängt; weiße Nadeln (aus sd. W.); F. 179—180°. — Zers. sich mit h. verd. HCl in Benzaldehyd, Hydrazin u. Oxalsäure, mit k. konz. HCl in Benzaldehyd u. das Hydrochlorid der Hydrazinooxalsäure, $C_2H_5O_3N_2Cl$; weiß, krystallinisch, sintert bei 121°, F. 128—129° unter Zers.; liefert mit sd. W. die freie *Hydrazinooxalsäure*, $C_2H_4O_3N_2$ = $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$; farblose, spießige, lebhaft polarisierende Krystalle, F. nicht unter 300°; swl. in k., leichter l. in h. W. mit stark saurer Rk.; fast unl. in A., Ä., Bzl. und Eg. Starke einbasische Säure; färbt sich mit FEHLINGscher Lösung smaragdgrün; die Lsg. in Natriumacetat gibt mit $HgCl_2$ einen weißen, mit $CuSO_4$ einen blauen Nd. Durch Kochen mit verd. HCl spaltet sie sich rasch in Hydrazin und Oxalsäure. — Ba-Salz: weißer, krystallinischer Nd. — $Ag \cdot C_2H_4O_3N_2$, weißer, lichtbeständiger Nd. — Beim Versetzen der w., wss. Lsg. mit Glyoxylsäure und nach dem Erkalten mit Hydrazinhydrat erhält man das saure glyoxylhydrazinooxalsaure Hydrazin (s. o.). — Suspendiert man letzteres in W., neutralisiert mit $^1/_{10}$-n. NaOH und fällt mit konz. $AgNO_3$-Lsg., so erhält man neutrales glyoxylhydrazinooxalsaures Ag, $Ag_2 \cdot C_4H_2O_5N_2$; weißer, lichtbeständiger Nd., entsteht auch durch Zers. reiner Tetrazindicarbonsäure mit W., Neutralisieren und Fällen mit $AgNO_3$. Gibt mit Methyljodid in Bzl. den sauren Methylester, $C_5H_6O_5N_2$ = $CO_2H \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2CH_3$; weiß, krystallinisch, F. 117°; ll. in W. mit saurer Rk.; ist mit HgO nicht zu Diazoessigester oxydierbar.

Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure: Diese geht beim Umkrystallisieren aus h. W. zum Teil, beim längeren Kochen mit W. vollständig in ihr *saures Hydrazinsalz*, $C_4H_8O_4N_6$ = $CO_2H \cdot C{<}^{N——N}_{NH \cdot HN}{>}C \cdot CO_2H_2 + N_2H_4$, über, das aus der S. auch leicht mit der entsprechenden Menge Hydrazin entsteht und durch Lösen in verd. NaOH und Ausfällen mit viel verd. H_2SO_4 die Bisdiazoessigsäure zurück liefert. Es bildet feine, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 188—189°; gibt mit Salpetrigsäuregas Tetrazindicarbonsäure.

Die von HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 74; C. **1900**. I. 456) durch Kochen der wasserhaltigen Bisdiazoessigsäure mit absol. A. erhaltene Verb. war nicht die wasserfreie Säure, sondern ihr oben beschriebenes saures Hydrazinsalz. Die *wasserfreie Säure* entsteht aus der wasserhaltigen durch Lösen in k. absol. A., Filtrieren und Abdampfen im Vakuum; gelbe, lebhaft polarisierende Säulen. Die Säure gibt sowohl wasserhaltig wie wasserfrei (in letzterem Falle rascher) beim längeren Erhitzen auf 100° unter Abspaltung von 2 Mol. W. und 2 Mol. CO_2 und Umlagerung des zunächst gebildeten Dihydrotetrazins *N-Aminotriazol*. Ihr saures Hydrazinsalz ist bei 100° beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1176—93. 23/3. [11/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

L. Rosenfeld, *Über die hydrolytischen Spaltungsprodukte des Caseoplasteins.* Vf. teilt die Resultate seiner Verss. über Darst. und Zus. des Caseoplasteins mit, ferner Spaltungsverss. mit H_2SO_4. Die Isolierung und Best. der Basen und Aminosäuren wird beschrieben. Die 5 auf verschiedene Weise dargestellten Präparate

von Caseoplastein zeigen große Ähnlichkeit in ihrer elementaren Zus. Im Vergleich mit dem Casein besitzen die Präparate einen hohen C-Gehalt und verhältnismäßig niedrigen N-Gehalt. Unter den hydrolytischen Spaltungprodd. konnten Arginin, Histidin, Lysin, Tyrosin, Leucin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin und Glutaminsäure nachgewiesen werden. Die anderen im Casein aufgefundenen Aminosäuren konnten wegen Unvollkommenheit der Methode nicht isoliert werden. Der Unterschied zwischen dem Caseoplastein und Casein in betreffender Stickstoffverteilung ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Casein nach HART	Caseoplastein
Aminostickstoff.	9,48	3,12
Diaminostickstoff	20,53	20,09
Stickstoff in unbekannter Form . . .	69,99	76,79

Quantitativ unterscheidet sich Caseoplastein merklich vom Casein. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 215 bis 231. Febr. Charkow. Univ. Physiol.-chem. Lab.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

Gino Pollacci, *Über die Entdeckung des Formaldehyds in den Pflanzen.* Historischer Überblick über den im Titel erwähnten Gegenstand. Die Arbeiten von EULER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3413; C. **1904**. II. 1327), von USHER und PRIESTLEY (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 369; **78**. Serie B. 318; C. **1906**. I. 1441; II. 1851), GRAFE (Österr. botan. Ztschr. **1906**. Nr. 8), GRAFE und PORTHEIM (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien **115**. Juli) bestätigen den vom Vf. im Jahre 1899 gehobenen Befund über die Ggw. von Formaldehyd in pflanzlichen Geweben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 199—205.) ROMA.

J. A. Battandier, *Campher und Campherbäume in Algier.* Der bis jetzt in Algier kultivierte Campherbaum liefert keinen Campher, woraus man gefolgert hat, daß der Campherbaum in den Mittelmeerländern keinen Campher hervorbringt. Inzwischen sind aber durch TRABUT aus Formosasamen in Algier Campherbäume gezogen worden, die sehr wohl Campher enthalten. Durch Pfropfen dieser Campherart auf die campherlosen Campherbäume wurde gleichfalls ein günstiges Ergebnis erzielt. (Journ. Pharm et Chim. [6] **25**. 182—83. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Arthur George Perkin u. W. Popplewell Bloxam, *Einige Bestandteile des natürlichen Indigos.* I. Teil. (Vgl. C. **1906**. II. 1434. 1483. 1532.) *Indigobraun*, eine Verunreinigung des natürlichen Indigos, wird am besten mit Hilfe von sd. Pyridin isoliert. Das rohe Prod. enthält, neben etwas Indirubin u. einem farblosen Wachs, gewisse braune, amorphe Substanzen, von denen die *Verb.* $C_{18}H_{12}O_3N_2$ der Menge nach vorherrscht. Dieselbe liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge *Anthranilsäure* und eine braune, amorphe Verb. von unbestimmter Zus. Außerdem wurden zwei nahe verwandte Substanzen, eine *Verb.* $C_{34}H_{22}O_5N_4$ und *Verb.* $C_{18}H_{14}O_4N_2$ isoliert, die der Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ ähneln und ebenfalls *Anthranilsäure* liefern. Möglicherweise sind diese braunen Substanzen Derivate oder Kondensationsprodd. des *Indoxyls*, die bei der Verarbeitung aus dem Indican entstehen. Die Blätter von Indigofera arrecta und I. Sumatrana sind praktisch frei von Tanninsubstanz.

Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ durch Extraktion von rohem Bengalindigo mit Pyridin. Braunes Pulver, unl. in A., l. in Alkali mit tiefbrauner Farbe, unl. in den meisten

Lösungsmitteln außer Pyridin. — *Verb.* $C_{24}H_{22}O_5N_2$. Aus der alkoh. Pyridinmutterlauge der vorstehenden Verb. nach Abscheidung des Indirubins. Braunes Pulver, l. in Eg. — *Verb.* $C_{16}H_{14}O_4N_2$. Aus der Mutterlauge vorstehender Verb. wird durch Zusatz von Bzl. abgeschieden. Braunes, amorphes Pulver, l. in A. u. Ä., l. in Alkali. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 30. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 279—88. März. LEEDs Univ. CLOTHWORKERs Research Lab.) POSNER.

Arthur George Perkin, *Das Vorkommen von Isatin in manchen Proben von Javaindigo* (vergl. C. **1906**. II. 1434. 1483. 1532). Als indirubinreiche Proben von Javaindigo auf gelbe Farbstoffe untersucht wurden durch Extraktion mit Sodalsg. u. Isolierung der Prodd. aus der neutralisierten Fl. mit Ä. wurde außer Campherol eine kleine Menge *Isatin* erhalten. Bei manchen Proben schien dasselbe dagegen zu fehlen. Das V. von Isatin zeigt, daß die Indirubinbildung bei der Verarbeitung des natürlichen Indigos der BAEYERschen Synthese entspricht. — *Indirubin* scheint besonders leicht gebildet zu werden, wenn der fermentierte Pflanzenextrakt unter schwach alkal. Bedingungen oxydiert wird, und hierbei scheint die Oxydation eines Teiles des Indoxyls zu Isatin begünstigt zu werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 30—31. 15/2.) POSNER.

Albert Fernau, *Über die Sklererythrinreaktion in Extrakten von Fungus secalis.* Der in der Rindenschicht des Mutterkorns enthaltene violette Farbstoff, das Sklererythrin, besitzt sauren Charakter und bildet mit Alkalien rotviolette Salze. Die alkal. Farbstofflsg. zeigt ein Absorptionsspektrum, und zwar ein scharf umgrenztes Band bei D und ein zweites verwischtes bei Grün auf E und b. Zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl zieht man 10 g Mehl mit 20 ccm Ä. in Ggw. von 10 Tropfen verd. H_2SO_4 während 6 Stdn. in der Kälte aus, preßt die M. durch ein Leinwandsäckchen, wäscht mit 10 ccm Ä. nach, filtriert und schüttelt das äth. Filtrat mit 15 Tropfen einer k. gesättigten $NaHCO_3$-Lsg. Bei Ggw. von Sklererythrin geht dasselbe mit rotvioletter Farbe in die wss. Schicht über. Bei der Übertragung dieser Methode auf die verschiedenen Mutterkornextrakte lieferte das Ergotin Bombelon eine feurig rotviolette, das gewöhnliche Fluidextrakt eine weniger lebhafte rotviolette, das Extractum spissum eine feurig rote Färbung, während Secacornin und Dialysatum Golaz keine derartige Rk. gaben. Sklererythrin ist auch in wss. Auszügen enthalten. Der Ausfall der Probe gibt demnach einen Anhaltspunkt über die Darstellungsart des Auszuges (Pharm. Post **40**. 133—34. 17/2. [9/2.*] K. K. Medikamenten-Eigenregie.) DÜSTERBEHN.

Kobert, *Über die Jute und ihre Samen.* Die Samen von *Corchorus fascicularis Lam.* sind schleimig süß, ungiftig, die von *C. olitorius* L. wirken abführend, die der Arten C. *capsularis*, *bengalensis*, *acutangulus*, *argutus*, *trilocularis* zeichnen sich durch enorme Bitterkeit aus. Das von der Firma MERCK auf Vfs. Veranlassung aus den Samen von Corchorus capsulatus dargestellte *Corchorin* ist mehr als zehnmal so bitter als Chininsulfat. Die Substanz ist ll. in W. und in A., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl. Läßt sich aus konz. wss. Lsgg. mittels Ammoniumsulfat aussalzen. Wird von ammoniakalischem Bleiessig, nicht von Bleizucker, gefällt. Konz. H_2SO_4 färbt es blaugrün. Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren entsteht aus Zucker ein in A. l., in neutraler und saurer wss. Lsg. unl. Spaltungsprod. Letale Dosis pro kg Tier bei Kaninchen 0,2 mg, Katzen 0,3 mg, Fische 0,5 mg, Hunde 0,8 mg, Tauben 1,1 mg, Frösche 1,6 mg, Pferde 2,9 mg. Die Symptome der Vergiftung waren: Speichelfluß, Erbrechen, Parese der Glieder, schließlich völlige Lähmung, eventuell tetanische Krämpfe. Kröten sind mehr als 100mal unempfindlicher gegen das Gift als Frösche, und mehr als 900mal unempfindlicher als Kaninchen. Wie

weitere Verss. zeigen, gehört das Corchorin in die pharmakologische Gruppe der sogen. Digitalinsubstanzen. (Sep.-Abdruck aus den Sitzungsberichten der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock. Anhang zum Arch. d. Ver. der Frde. der Naturgesch. in Mecklenburg **1906**. Nr. 5. 24/11. 8 Seiten. Sep. v. Vf.) RONA.

Max Czerkis, *Beiträge zur Kenntnis des Cannabinols, des wirksamen Bestandteils des Haschisch.* (Forts. der Arbeit von S. FRAENKEL, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 266; C. **1903**. II. 199.) Die Abhandlung des Vfs. in der Pharm. Post enthält eine Wiedergabe der von FRAENKEL ausgeführten Tierverss., sowie einen kurzen Bericht über die physiologischen Wrkgg. des Haschisch auf den menschlichen und tierischen Organismus, sowie über die von zahlreichen Forschern angestellten Verss. zur Isolierung des wirksamen Bestandteiles der genannten Droge. Die eigenen Verss. des Vfs. umfassen die Reindarst. des Cannabinols, dessen Oxydation mittels HNO_3 in Ggw. oder bei Abwesenheit von Eg. und dessen Zinkstaubdest. Zur Reindarst. des Cannabinols erschöpfte Vf. kleinasiatischen Haschisch mit leichtsd. PAe., fraktionierte das Extrakt in großen CLAISENschen Kolben mit Thornehähnen mit Hilfe einer großen Gerykpumpe unter 0,1 mm Druck (gemessen mit dem MACLEODschen Instrumente), löste die zwischen 190 und 230° übergehenden Fraktionen in h., absol. A. auf, entfernte aus der Lsg. das Paraffin durch Ausfrierenlassen, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum im H-Strom ab und fraktionierte den Rückstand nochmals. Dargestellt wurden auf diese Weise 600 g reines Cannabinol vom $Kp_{0,1}$. 230° (korr.). 5 g dieses Cannabinols löste Vf. in 50 g Eg., versetzte die Lsg. allmählich mit 10—15 g konz. HNO_3, kochte, bis keine roten Dämpfe mehr entwichen, setzte noch etwas Eg. und HNO_3 hinzu, kochte weiter, bis eine hellorangefarbene, klare Lsg. resultierte, und goß dieselbe in k. W. Aus der wss. Fl. schied sich auf Zusatz von NaCl ein orangegelbes, amorphes Pulver von der Zus. $C_{23}H_{29}O_{12}N_3$ ab, unl. in W., l. in fixen Alkalien u. NH_3, aus diesen Lsgg. durch SS. unverändert wieder fällbar, l. in allen organischen Lösungsmitteln mit saurer Rk. Die Formel $C_{23}H_{29}O_{12}N_3$ enthält 2 Carboxyl-, 3 Nitro- und eine Acetylgruppe und löst sich dann wie folgt: $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{19}H_{24} \cdot (COOH)_2(NO_2)_3$ auf. Läßt man 50 g Cannabinol mit 600 ccm konz. HNO_3 3 Tage stehen und erwärmt die M. darauf 5 Stdn. gelinde im Sandbade, so entsteht neben anderen Prodd. Butter- und Oxalsäure. Bei der Dest. des Cannabinols mit Zinkstaub wurde eine geringe Menge eines stark fluorescierenden Öles von hohem Kp. erhalten, welches nicht die Phenanthrenrk. zeigte, das Mol.-Gew. 283 und die mit diesem nicht übereinstimmende Zus. $C_{18}H_{18}O$ besaß. (LIEBIGs Ann. **351**. 467—72. 22/2. 1907. [7/7. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.]; Pharm. Post **40**. 49—51. 20/1. 69—70. 27/1. 97—98. 3/2. [12/1.*] Wien. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Raymond Foss Bacon und **Harry T. Marshall**, *Die toxische Wirkung des Saponins.* Als Ausgangsmaterial diente zur Saponindarstellung Entada Scandens Benth, eine in den Tropen heimische Leguminose. Dieses Saponin erwies sich Kaninchen und Ferkeln gegenüber als sehr giftig. Dasselbe wirkte stark hämolytisch. (Philippine Journ. of Science **1**. 1037—42. Dez. 1906. Bureau of Science. Biolog. u. chem. Lab.) BRAHM.

Raymond Foss Bacon, *Die physiologisch wirksamen Bestandteile einiger Heilpflanzen der Philippinen.* Vf. beschreibt eine Anzahl Pflanzen, die von den Eingeborenen als Heilpflanzen benutzt werden, u. deren wirksame Bestandteile. Betreffs näherer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Philippine Journ. of Science **1**. 1007—36. Dez. 1906. Bureau of Science Chem. Lab.) BRAHM.

Julius Stoklasa, **Adolf Ernest** und **Karl Chocenský**, *Über die anaerobe Atmung der Samenpflanzen und über die Isolierung der Atmungsenzyme.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (S. 744) teilen Vff. Verss. mit über die anaerobe Atmung von Samenpflanzen unter Benutzung der Versuchsanstellung von PALLADIN und seinen Mitarbeitern, wobei sich ergab, daß gewisse Prozente der gesamt ausgeschiedenen CO_2 dem reinen Chemismus zuzuschreiben sind, ohne daß Enzymeinwirkung in Betracht gezogen werden kann. Es folgen Mitteilungen über Autoxydationswirkungen von Knochen- und Holzkohle, von Stein- und Braunkohle. Bei letzteren wurden die Existenz von Peroxydase nachgewiesen. Durch vergleichende Atmungsversuche mit sterilisierter und nicht sterilisierter Stein- und Braunkohle konnten Vff. unter Anwendung der PALLADINschen Methode nachweisen, daß die Abscheidung des CO durch Autoxydation und durch enzymatische Wrkg. erfolgt. Die Abscheidung des Methans u. des Wasserstoffs wird bloß durch die Peroxydase hervorgerufen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 38—42. 21/2. 24/1.) BRAHM.

Wilhelm Wiechowski, *Eine Methode zur chemischen und biologischen Untersuchung überlebender Organe.* Die Schwierigkeiten, welchen das Arbeiten mit frischen tierischen Organen begegnet, veranlaßten Vf., nachstehende Methode auszuarbeiten. Dieselbe besteht im wesentlichen darin, daß die blutfrei gespülten Organe rasch getrocknet, im trocknen Zustand in einem besonderen App. mit Toluol gemahlen und in der Kälte nacheinander mit Toluol und Aceton (oder A) extrahiert werden. Hierdurch werden die Organe als feine, wägbare Pulver erhalten, die frei von lipoiden und Extraktstoffen sind. Die Organzellen sind zertrümmert, Eiweißkörper u. Fermente unverändert, löslich u. haltbar. Nur die Organsalze u. das Kochsalz der Spülflüssigkeit begleiten die im übrigen auch von Farbstoffen fast freien Organproteine. Betreffs näherer Details muß auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 232—46. Febr. Prag. Deutsche Univ. Pharmakol. Institut.) BRAHM.

W. Wiechowski und **H. Wiener**, *Über Eigenschaften und Darstellung des harnsäurezerstörenden Ferments der Rinderniere und Hundeleber.* Als Ausgangsmaterial dienten keine frischen Organe, sondern Organpulver, die nach der WIECHOWSKIschen Methode hergestellt waren (vgl. vorstehendes Ref.). Vff. fanden, daß das harnsäurezerstörende Ferment eine nur bei schwach alkalischer oder neutraler Rk. wirkende Oxydase ist. Die jeweilige Größe der Zers. ist nicht nur abhängig von der Fermentmenge und der Wirkungszeit, sondern innerhalb gewisser Grenzen auch von der Menge der zur Verfügung stehenden Harnsäure. In den trocknen Organpulvern ist das Ferment dauernd haltbar. Bei Ggw. von W. ist das Ferment der Emulsionen nur mit schwachem Alkali (0,05% Soda) dauernd haltbar. Höhere Konzentrationen an Carbonat können schaden. Laugen und SS. zerstören das Ferment auch bei niederen Konzentrationsgraden sehr schnell. Das Ferment ist nicht kochbeständig und beginnt schon bei 50° (während 24 Stunden) an Wirksamkeit einzubüßen. Anwesenheit von 0,08% Thymol kann das Ferment in der Wärme etwas schädigen, bei Eisschrank- und Zimmertemperatur dagegen nicht. Mit Toluol oder Fluorid verträgt das Ferment auch längeres Verweilen bei 37—40°. Die Organe enthalten alkohol- u. wasserlösliche, saure Extraktstoffe, die das Ferment schädigen u. zerstören können. Die proteolytischen Fermente, Harnstoff schon zu 5%, A. in fällenden Mengen und Ammoniumsulfat schädigen das Ferment rasch. Calciumchlorid und Kaliumacetat schädigen das Ferment nicht. Das harnsäureoxydierende Ferment ist nicht im Organplasma, sondern in einer nur aus zertrümmerten Zellen durch Zentrifugieren zu gewinnenden Organfraktion enthalten. Durch Dialyse gegen schwache Sodalsgg. werden die zermahlenen Organe

so weit aufgeschlossen, daß das Ferment völlig in Lsg. geht. Durch Fällen solcher dialysierten Emulsionen mit niedrigen Konzentrationen von Kaliumacetat lassen sich die gelösten Eiweißkörper von jener nur opalescent löslichen und einer unlöslichen Organfraktion trennen. Die Fällung enthält das Ferment, welches nach neuerlicher Dialyse dieser Fällung in fast eiweißfreier Lösung quantitativ in das Filtrat übergeht (Hundeleber) oder ebenso vollständig durch die Zentrifuge in opalescenter Lsg. erhalten werden kann (Rinderniere). (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 247—94. Febr. Prag. Deutsche Univ. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

Oswald Loeb und **Louis Michaud**, *Über die Verteilung des Jods bei tuberkulösen Tieren.* Verss. an tuberkulösen Kaninchen und Meerschweinchen zeigen, daß in tuberkulösen Geweben mehr Jod gespeichert wird als in den gesunden. Die erkrankten Gewebe enthalten dieses Jod nicht in einer in A. unl. organischen Verb. (Biochem. Ztschr. **3**. 307—14. [20/12. 1906.] Bern. Inst. f. med. Chemie und Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Leo Loeb, *Untersuchungen über Blutgerinnung.* Achte Mitteilung. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. VIRCHOWs Arch. f. Anat. u. Phys. **176**. 10—47; C. **1904**. I. 1281; Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 260; **8**. 67—94; C. **1905**. I. 942; **1906**. I. 1669) teilt Vf. neue Versuchsergebnisse mit, die sich wie nachstehend zusammenfassen lassen. Beim Blut der Wirbellosen besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Menge der Gewebskoaguline und der Gerinnungsbeschleunigung. Dies ergibt sich aus Verss. mit Muskelextrakt. Es besteht direkte Proportionalität zwischen der Gerinnungsbeschleunigung und der Menge des Thrombins innerhalb der durch die Versuchsbedingungen gegebenen Genauigkeit. Die wesentliche Abweichung war dadurch bedingt, daß es nicht möglich war, ein indifferentes Verdünnungsmittel des Serums zu erhalten. In der für die unter dem Einfluß der Gewebskoaguline stattfindenden Gerinnung optimalen Ca-Menge sind zwei verschiedene Arten von Ca enthalten: a) eine sehr geringe Quantität Ca, welche nur durch Sr und Ba, nicht aber durch Mg ersetzt werden kann; b) die bei weitem größere Menge Ca, welche durch Ba, Sr, Mg, Na und wahrscheinlich durch andere Kationen ersetzt werden kann. Gewisse Abweichungen von dem angegebenen Zeitgesetz des Gewebskoagulins weisen daraufhin, daß Beziehungen bestehen zwischen der Menge des nötigen Calciums und der Menge der Gewebskoaguline. Es könnte daher vorläufig die Annahme gemacht werden, daß die erste Art Ca in chemische Verb. mit dem Gewebskoagulin tritt, während die größere Menge Ca bei der Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin oder bei der Ausflockung des Fibrins beteiligt ist. Auch letztere Art von Ca wirkt im wesentlichen nur bei Anwesenheit von Gewebskoagulin. Verss. mit dialysiertem Muskelextrakt beweisen, daß die in den früheren Mitteilungen festgestellten Unterschiede zwischen Gewebskoagulin und Thrombin, die den beim Wirbeltierblut bestehenden entsprechen, den Gewebskoagulinen u. dem Thrombin selbst zukommen u. nicht auf Beimengungen beruhen. Diese Versuche beweisen ferner, daß Gewebskoagulin unabhängig vom Thrombin die Gerinnung des Blutes der Wirbellosen herbeiführt. Das Gewebskoagulin hat nicht die Bedeutung einer Kinase. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 185—204. Februar. Philadelphia. Pathol. Lab. d. Univ. of Pennsylvania u. Wood Holl. Mass. Marine Biological Lab.) BRAHM.

H. Cousin, *Über die Natur der stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte des Cephalins.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] **24**. 101; C. **1906**. II. 895.) Vf. hat 50 g Cephalin 10 Stdn. lang mit 100 ccm HCl u. 200 ccm W. auf dem Wasserbade erhitzt und nach beendigter Verseifung die N-haltigen Spaltungsprodd. durch $PtCl_4$

abgeschieden. Die eingehende Unters. des Pt-Salzes ergab, daß das Cephalin an N-haltigen Basen nur *Cholin* enthält, u. daß die von TUDICHUM isolierten N-haltigen Prodd. wahrscheinlich durch Zers. des Cholins durch das längere Kochen mit Alkalien entstanden sind. Die Hydrolyse des Cephalins liefert also die gleichen Prodd., wie die Spaltung des Lecithins. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 177 bis 180. 16/2.) DÜSTERBEHN.

J. Lukomnik, *Zur Kenntnis der Plasteine.* Zur Aufklärung der Frage nach dem Wesen der Plasteinbildung und der chemischen Natur der Plasteine stellte Vf. eine Reihe von Verss. an. Die näheren Bedingungen der Ausfällung des Plasteinniederschlages bei der Wrkg. des Labs auf Peptonlsgg. wurden geprüft. Die Ausfällung der Plasteine scheint auf deren Aussalzung durch in der Fl. vorhandene Salze, insbesondere Ca-Salze zurückzuführen sein. Das Fehlen eines Verf., Pepton vollständig von Salzen zu befreien, erschwert den experimentellen Nachw. dieser Vermutung. Vf. konnte feststellen, daß durch Dialyse dem Pepton nicht nur Salze, sondern auch die zur Plasteinbildung nötigen Stoffe entzogen werden. Verss., die Rk. bei Anwesenheit einer die Aussalzung hemmenden Substanz, dem Harnstoff, auszuführen, ergaben, daß auch bei Anwesenheit von Harnstoff eine Plasteinbildung stattfindet. Bei Steigerung des Harnstoffgehaltes nimmt die Menge des beim Kochen entstehenden Nd. ab. Vf. untersuchte noch, wie die Befreiung des Peptons von Ca-Salzen, die in geringer Menge das Plastein leicht ausfällen, den Verlauf der Plasteinbildung beeinflußt. Es zeigt sich, daß bei Abwesenheit von Ca-Salzen die Plasteinbildung stattfindet, worauf die Fällung beim Kochen u. besonders bei der Neutralisation hinweist. Es ist sonst anzunehmen, daß die nähere Ursache der Ausfällung der Plasteine während der Fermentwirkung durch Aussalzung zu erklären ist, da jene Faktoren, die auf die Aussalzung hemmend wirken, die Aussalzung der Plasteine hemmen, ohne deren Entstehung zu verhindern. Zur Reinigung der Plasteine empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. Das ausgeschiedene Plastein wird sorgfältig ausgewaschen, in Alkali gelöst, vorsichtig durch S. gefällt, der Nd. gut ausgewaschen, in W. durch Zusatz von etwas S. gelöst u. mit einer sehr geringen Menge gesättigter Ammoniumsulfatlsg. wieder gefällt, durch öfteres Lösen in angesäuertem W., Fällen mit Ammoniumsulfat u. Auswaschen wird weiter gereinigt, bis das Filtrat von dem durch Ammoniumsulfat erzeugten Nd. bei Sättigung mit Ammoniumsulfat völlig klar bleibt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 205—14. Februar.) BRAHM.

Gabriel Bertrand und **Gustav Weisweiller**, *Einwirkung des bulgarischen Ferments auf die Milch.* Vff. haben die Einw. des aus dem *Yoghourt* (bulgarische, geronnene Milch) gewonnenen Milchsäureenzyms auf sterilisierte Milch von 29° studiert und folgendes — bezogen auf 100 g Milch — gefunden:

Alter der Kultur in Tagen	Casein	Asche	l. N	Fett	Abnahme des Zuckers (als Hexosen)	Zunahme an S. (als Milchsäure)
0	3,11	0,055	0,056	0,51	—	—
1	2,96	0,014	0,083	0,53	0,50	0,41
2	2,90	0,029	0,099	0,51	1,42	1,27
3	2,88	0,017	0,091	0,52	1,85	1,65
5	2,85	0,011	0,099	0,49	2,17	2,02
12	2,84	0,006	0,101	0,52	2,21	2,22
30	2,75	0,009	0,103	0,50	2,35	2,29

Das bulgarische Ferment wirkt mit einer sehr verschiedenen Intensität auf die

3 Hauptbestandteile der Milch. Es bringt eine kleine Menge Casein in Lsg., ca. $^1/_{10}$, verwendet aber nur einen geringen Teil davon zum Aufbau der eigenen Zellen. Seine Einw. auf das Fett ist noch schwächer; es verseift dasselbe zwar, jedoch nur in sehr geringer Menge. Endlich hydrolysiert es mit Hilfe einer Lactase, die vermutlich eine Endolactase ist, fast den gesamten Milchzucker; es überführt hierauf die Glucose und Galaktose, die durch diese Hydrolyse entstehen, in ein Gemisch von l- und r-Milchsäure, in welchem die letztere vorherrscht. Neben der Milchsäure, deren Menge leicht 25 g pro 1 erreicht, findet man etwas Bernsteinsäure, ca. 0,5 g pro l, ungefähr ebensoviel Essigsäure und endlich höchst wahrscheinlich sehr kleine Mengen von Ameisensäure. Unter den flüchtigen Substanzen wurde weder A., noch Aceton, noch Acetylmethylcarbinol gefunden.

Das bulgarische Ferment ist das erste eigentliche Milchsäureferment, das zugleich Bernsteinsäure erzeugt; es ist auch das erste Beispiel eines Milchsäureferments, welches den Milchzucker bemerkbar hydrolysiert, bevor es ihn in Milchsäure überführt. (Liebigs Ann. **351**. 486—503. 22/2. 1907. [16/7. 1906.] [Aus der Lieben-Festschrift.] Paris. Inst. Pasteur.) Düsterbehn.

G. **Bredig**, *Anorganische Fermente und organische Enzyme.* Vf. wendet sich gegen verschiedene Behauptungen Bokornys (vgl. S. 831), der die Bezeichnung „anorganische Fermente“ für unrichtig hält, und begründet seinen Standpunkt. Da die katalytischen, reaktionsbeschleunigenden Eigenschaften der Fermente sich in der anorganischen Welt mit ihrer ganzen Feinheit wieder finden lassen, so hält Vf. die Unterss., von ihm u. seinen Mitarbeitern angestellt, nicht für hypothetisch. Vf. glaubt, daß die Kontaktchemie zwar nicht die diesbezüglichen Fragen alle erklärt hat, aber immer mehr erklärt, als die unbestimmten Sentenzen vom „aktiven Protein“, den „Protoplasmasplittern“ und den „chemischen Molekül- und Wärmeschwingungen“. (Chem.-Ztg. **31**. 184—85. 20/2.) Brahm.

Max Müller, *Untersuchungen über die Nährwirkung im Heu enthaltener Nichteiweiße.* Ein aus künstlich getrocknetem jungen Rieselwiesenheu durch Auslaugen mit W. u. hierauf folgende Reinigung des Präparats mit Alkohol gewonnenes *Amidgemisch* wurde an eine Hündin als Zulage zu einem aus Fleisch, Reis und Schmalz bestehenden Grundfutter verfüttert und in seiner Wrkg. mit gleich großen N-Zulagen in Form von Blutalbumin verglichen. Aus den Verss. folgert Vf., daß die Nichteiweiße, selbst in der aus dem Heu gewonnenen Mischung, vom tierischen Organismus zu Körperbestandteilen aufgebaut werden u. demnach Eiweiß ersetzen können. Die Nichteiweiße vermögen die Eiweißkörper der Nahrung vor Fäulnis zu schützen u. können sogar selbst zu Eiweiß werden. Man wird sich nach Vf. daher der Anschauung, daß die Amide bei Aufstellung von Futternormen den Eiweißkörpern zuzurechnen sind, nicht mehr verschließen können. (Journ. f. Landw. **55**. 123—41. 11/3. Berlin. Zootechn. Inst. d. Landw. Hochsch.) Mach.

J. H. **Long**, *Über einige bei der peptischen Verdauung der Caseine beobachtete Erscheinungen.* Die *Caseine* aus Kuh- und aus Ziegenmilch sind in ihrem allgemeinen Verhalten sehr ähnlich (vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 372; C. **1906**. I. 1703). Bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure vollziehen sich die Veränderungen langsamer bei der Ziegenmilch als bei der Kuhmilch, und bei der ersteren bleibt schließlich eine größere Menge von „Pseudonuclein“ zurück als bei der letzteren. Während der Verdauung ändern sich die Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die totale und die freie Acidität regelmäßig. Beide Aciditätswerte sind für das Ziegencasein geringer als für das Kuhcasein. Nach länger dauernder Verdauung und Trennung vom „Pseudonuclein“ enthalten die Rückstände

verschiedene Gewichtsmengen von Aminosäuren oder anderer Spaltungsprodd. und ihrer Salze. Diese Gewichtsmenge ist bei dem „Pseudonuclein"-freien Casein bedeutender; relativ ist die Gewichtszunahme größer bei dem Ziegen- als bei dem Kuhcasein. Die Leitfähigkeit u. die Werte der Gesamtacidität der wiedergelösten festen Stoffe des Verdauungsgemisches sind, auf die Gewichtseinheit der anwesenden festen Stoffe berechnet, nahe die gleichen, was für die große Ähnlichkeit in der Natur der in beiden Fällen gebildeten Prodd. spricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 223—30. Febr. 1907. [19/11. 1906.] Chicago. Northwestern Univ.) RONA.

Agrikulturchemie.

Alfred Koch und G. Lüken, *Über die Veränderung eines leichten Sandbodens durch Sterilisation.* **Die Beobachtung, daß Hafer auf einem sterilisierten, ganz hellen Sandboden mit nur 0,0164% N auffallend besser wuchs und in Korn und Stroh einen wesentlich höheren N-Gehalt aufwies, als auf dem nicht sterilisierten** *Boden*, **veranlaßte nähere Unterss., bei denen folgendes gefunden wurde: Aus dem sterilisierten Boden wurden durch W. wesentlich mehr organische Substanzen und N ausgezogen, und durch HCl (D. 1,026) gingen 10% des Gesamt-N gegenüber 5% bei dem nicht sterilisierten in Lsg. Wie von anderen Autoren wurde auch von den Vff. eine während der Jugendperiode der Pflanzen hervortretende Schädigung der Entw. auf dem sterilisierten Boden beobachtet. Diese Schädigung schien zuerst durch Zink, das aus den Töpfen herrührte, verursacht zu sein, doch zeigte sich, daß dieselben Schädigungen auch in Tontöpfen eintraten, wenn die Versuche im Frühjahr angestellt wurden, während bei einer Aussaat im Frühsommer die höhere Temperatur die Pflanzen befähigte, den Einfluß des seiner Natur nach nicht näher zu präzisierenden Giftes zu überwinden. Eine B. wesentlicher Mengen freier SS., die schädigend wirken können, ist nicht anzunehmen, da $CaCO_3$ den Einfluß des Giftes nicht aufhob. (Journ. f. Landw. 55. 161—72. 11/3. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ.) MACH.**

A. Stutzer, *Untersuchung über die Wirkung von Kalksalpeter.* **Der vom Vf. geprüfte neutrale (I.) und basische (II.)** *Kalksalpeter* **enthielt in %:**

	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	N	CO_2	H_2O	In HCl unl.
I.	25,83	0,41	0,71	12,47	0,52	23,83	0,51
II.	43,72	1,58	3,14	10,56	2,24	7,14	1,45.

Vegetationsverss. mit Hafer, Futterrüben und Kartoffeln zeigten, daß ein Unterschied in der Wrkg. der beiden Sorten von Kalksalpeter nicht bestand, daß die Wrkg. bei Kartoffeln eine recht gute war und die des Natronsalpeters übertraf, u. daß der Kalksalpeter auf Futterrüben bei mittlerer und starker N-Gabe ebensogut, bezw. noch etwas besser wie Na-Salpeter wirkte. Die Haferverss. sind, da überall nur ein sehr mangelhafter Kornansatz stattfand, für die Beurteilung der Düngewrkg. nicht maßgebend. (Journ. f. Landw. 55. 69—77. 11/3. Königsberg. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

A. Stutzer, *Beobachtungen über die Wirkung von Nitrit und von Impferde auf Sojabohnen.* **Unter den gewählten Versuchsbedingungen ließen Sojabohnen eine Schädigung durch** *Natriumnitrit* **nicht erkennen, während frühere Verss. (Journ. f. Landw. 54. 125; C. 1906. II. 353) bei den kleineren, schneller keimenden u. wenig Reservestoffe enthaltenden Rotkleesamen eine sehr nachteilige Wrkg. des Nitrits ergeben hatten.**

Bei Anwendung von Impferde wurde beobachtet, daß eine aus Japan stammende, stark ausgetrocknete Impferde erst nach einiger Zeit zu stärkerer Knöllchenbildung und üppiger Entw. der Pflanzen führte, während eine hinreichend feucht gebliebene Erde aus der Mandschurei sofort reichliche Knöllchenbildung und kräftiges Wachstum verursachte. Ein morphologischer Unterschied der aus den beiden Erden stammenden Sojabohnenbakterien zeigte sich nicht. (Journ. f. Landw. 55. 78—80. 11/3. Königsberg. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) Mach.

A. Stutzer, *Untersuchungen über die Wirkung sehr hoher Gaben von schwefelsaurem Ammonium bei Gegenwart von organischen Substanzen und von kohlensaurem Kalk im Boden.* Durch die vorliegenden Vegetationsverss. (Versuchspflanze: Buchweizen mit Senf als Nachfrucht) sollte Aufklärung darüber gewonnen werden, ob die schädliche Wrkg. der dem Boden zugesetzten organischen Stoffe (2 % Torf, 0,1 % Stärke, bezw. 1 % Strohhäcksel) auch dann eintritt, wenn eine so große Menge von Ammoniumsalz gegeben wird, daß voraussichtlich die Mikroorganismen ihren N-Hunger voll befriedigen können, und ferner wie hierbei eine Zugabe von Kalk in Form von $CaCO_3$ wirkt. Die bei diesen Verss. gemachten einzelnen Beobachtungen lassen sich im kurzen Auszug nicht wiedergeben, so daß auf das Original verwiesen werden muß. (Journ. f. Landw. 55. 81—91. 11/3. Königsberg. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) Mach.

H. Süchting, *Kulturversuche und kritische Studien über das Wirkungsverhältnis von Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammoniak.* Nach Erörterung der bisher gewonnenen Forschungsergebnisse und derjenigen Faktoren, welche die Wrkg. des *Ammoniumsulfats* und des *Chilesalpeters* beeinflussen können, berichtet Vf. über Vegetationsverss. mit verschiedenen *Kartoffel*sorten als Versuchspflanzen, die zu folgenden hauptsächlichsten Resultaten geführt haben: 1. Der absolute Verbrauch der Kartoffeln an W. ist bei Chilesalpeterdüngung geringer gewesen als bei Ammoniumsulfatdüngung. — 2. Bei K_2O-Düngung ist der absolute Wasserverbrauch bedeutend höher, der relative Verbrauch erheblich niedriger ausgefallen, als in den Reihen ohne K_2O; das W. ist besser ausgenutzt worden. — 3. Das Ammoniumsulfat hat auf den Ertrag besser gewirkt als der Chilesalpeter. — 4. Der Nitrat-N hat auf den Ertrag höchstens nur die gleiche Wrkg. auszuüben vermocht wie der NH_3-N. — 5. Die *Stickstoff*aufnahme der Kartoffeln ist bei Nitrat- (*Calciumnitrat*) u. NH_3-Düngung die gleiche gewesen. — 6. Wahrscheinlich hat die bei der Nährstoffaufnahme frei werdende Schwefelsäure die N-Aufnahme der Pflanzen ungünstig, dagegen die K_2O-Aufnahme günstig beeinflußt. — 7. Das bei der Nährstoffaufnahme im Boden zurückbleibende *Natron* hat (nach den früheren Verss.) in geringerer Menge die N-Aufnahme vermehrt, in stärkerer Menge (nach Vfs. Verss.) dagegen vermindert. — 8. Ebenso hat das Na_2O die K_2O-Aufnahme der Pflanzen vermindert. — 9. Diese Nebenwrkgg. sind zum Teil auf die alkal. Natur des verbleibenden Na_2O zurückzuführen. — 10. Im Gegensatz zu anderen Kulturpflanzen wird die Kartoffel durch das Na_2O direkt nicht günstig beeinflußt. — 11. Gegen die Nebenwrkgg. des Chilesalpeters u. des schwefelsauren Ammoniaks scheinen die Kartoffelsorten Juli u. Silesia sich verschieden zu verhalten. (Journ. f. Landw. 55. 1—46. 11/3. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) Mach.

Densch, *Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit und Stickstoffdüngung auf Stärke und Stickstoffsubstanz der Gerste.* Die Ergebnisse ausgedehnter Vegetationsverss. ließen erkennen, daß Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt des Bodens in nicht zu weiten Grenzen bei Gerstenkörnern auf den Stärkegehalt der Trockensubstanz wie auf das Verhältnis der einzelnen Proteinstoffe zueinander keinen praktisch bedeu-

tenden Einfluß haben, und daß auf dieses Verhältnis ebensowenig eine mäßige Verschiedenheit in der Höhe der N-Gaben einwirkt. Dagegen ist eine deutliche Einw. der N-Düngung auf den Stärkegehalt der Gerste wahrnehmbar, und zwar im günstigen Sinne, solange mäßige N-Gaben verwendet werden, die von der Pflanze noch voll ausgenutzt werden können. (Journ. f. Landw. **55**. 173—78. 11/3. Bromberg. Kaiser Wilhelms-Inst. f. Landw.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Klemm, *Bericht über Untersuchungen an den sogenannten „Gneisen" und den metamorphen Schiefern der Tessiner Alpen. IV.* Die Unters. der bei Bellinzona anstehenden metamorphen Sedimente und ihrer Lagerungsverhältnisse zu dem Tessiner Granit und Teilen des Seegebirges befestigt den Vf. in seinen früher gewonnenen Anschauungen (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 46; **1905**. 442; **1906**. 420; C. **1904**. I. 605; **1905**. I. 1666; **1906**. I. 1903). (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 245—58. [7/3.*] Darmstadt.) ETZOLD.

Max Popp, *Alte und neue Analysen der Heilquellen des Stahlbades Bibra.* Vf. fand in 10 l des stets 10° warmen Gesundbrunnens die Zahlen (g) unter 1., in der gleichen Menge der 9° warmen Schwesternquelle die Zus. 2. Der Vergleich mit älteren Analysen ergibt ziemliche Differenzen, auch soll die Wassermenge starken Schwankungen unterliegen. In 1. sind bei Brunnentemperatur und normalem Barometerstand 141,915 ccm, in 2. 129,319 ccm wirklich freie Kohlensäure.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3
1.	0,037 764	0,093 655	1,162 367	0,281 981	0,079 500	0,011 320	0,003 526
2.	0,058 316	0,081 301	0,530 456	0,181 939	0,004 455	0,000 376	0,002 762.

	SO_3	Cl_2	P_2O_5	CO_2	SiO_2	Org. Subst.
1.	0,336 423	0,094 027	0,004 899	2,492 653	0,127 002	0,287 009
2.	0,120 927	0,088 150	0,003 838	1,405 435	0,106 045	0,200 638.

(Ztschr. f. Naturw. (Halle) **78**. 353—68. 15/1. Darmstadt.) ETZOLD.

E. Ebler, *Der Arsengehalt der „Maxquelle" in Bad Dürkheim a. d. Haardt* Die 1857—1859 bis zu 294 m Tiefe erbohrte Quelle liefert 70 l in der Minute mit 16,7‰ festen Bestandteilen. Das W. hat konstant 19,5° und D^{15}. 1,0135, BUNSEN und KIRCHHOFF fanden darin das Rb und Cs, Vf. wies in der Quelle und deren Sediment Radium und noch ein anderes radioaktives Element, außerdem aber das in BUNSENs Analyse vollkommen fehlende As nach. Das Quellsediment enthält 55,4% in Königswasser Unlösliches (davon 45,5 in HF aufschließbare SiO_2), 10,7 As_2O_3, 7,1 CaO, 15,7 Fe_2O_3, 2,5 MnO, der Rest kommt auf Al, Sb, Sr, Mg, CO_2, H_2S und O (als höheres Oxyd des Mn) und ist damit das As-reichste Quellsediment überhaupt. In einem Tage fördert die Maxquelle ca. 2 kg Arsenik. Das Wasser ist vollkommen klar und so unter Luftabschluß dauernd haltbar, es enthält das As in 3- (arsenige Säure), das Fe in 2-wertiger Form (Ferroion). Bei der Wasserentnahme für die Analyse wurde auf vollkommenen Luftabschluß geachtet. Für die As-Best. empfiehlt Vf., der Reinheit wegen den H_2S durch Hydrolyse von Aluminiumsulfid darzustellen [$Al_2S_3 + 3H_2O = 3H_2S + 2Al(OH)_3$]. Gewogen wurde das As als $NH_4MgAsO_4 + {}^1/_2H_2O$ und zur Kontrolle als $Mg_2As_2O_7$. 1 l Quellwasser enthielt im Mittel 17,4 mg As_2O_3 (13,2 mg As), 3,3 mg FeO u. 0,3 mg MnO. Unter allen deutschen Quellen enthält die Maxquelle am meisten As u. wird darin

überhaupt nur von der in Roncegno (Südtirol) übertroffen. Sie ist unter den Arsenquellen als warmer, erdmuriatischer, einfacher Kochsalzsäuerling zu bezeichnen, im Gegensatz zu den meisten anderen starken As-Quellen, die nebenbei Eisenwässer sind. Zur Kontrolle der gewichtsanalytischen Zahlen angestellte volumetrische Verss. ergaben bei der Titration mit $^{1}/_{100}$ Jod in alkal. Lsg. (bei Ggw. von Natriumdicarbonat) gegenüber dem durch die Theorie geforderten einen um 8,17 ccm zu geringen Verbrauch von $^{1}/_{100}$ Jod, die Titration mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lsg. (bei Ggw. von Phosphorsäure und Mn-Sulfat) —0,58 ccm $^{1}/_{20}$ Permanganat. Dabei wurde in genau beschriebener und abgebildeter Weise sorgfältig auf Luftabschluß geachtet. Den Vorschlag im „Deutschen Bäderbuch“, den As-Gehalt von Mineralquellen auf das Hydroarsenation $(HAsO_4)''$ umzurechnen, hält Vf. in bezug auf die Maxquelle für unzweckmäßig, da dieselbe die Ionen der arsenigen und nicht die der Arsensäure enthält. Da das nämliche Buch die Wässer balneologisch von 20° an als Thermen bezeichnet, ist die Maxquelle nur im geologischen Sinne eine solche. (Verh. d. naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg 8. 435 bis 455. März. Heidelberg; Sep. v. Vf.) Etzold.

Joseph von Sury, *Über die Radioaktivität einiger Schweizerischer Mineralquellen.* Der Vf. benutzt die von Mache u. Meyer modifizierte Methode von Elster und Geitel. $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ l W. werden untersucht. Die emanationshaltige Luft passiert ein mit Feilspänen gefülltes und geerdetes Messingrohr, um die „Wasserfallelektrizität“ zu verlieren. Die Werte werden für die induzierte Aktivität u. die n. Zerstreuung der Zimmerluft korrigiert, ferner für die im W. und im App. zurückgebliebene Restemanation; schließlich wird auf 1 l W. umgerechnet und der Strom in ESE. angegeben, um Vergleiche mit den Daten anderer Beobachter zu ermöglichen. Ausführlicher untersucht werden die Quellen von Baden (Schweiz), Leuker Bad, Tarasp, Disentis, sowie kürzer einige weniger bekannte. Meist werden ausführliche geologische Daten angegeben.

Die Gase der starken *Badener* Quellen geben in zweitägiger Expositionszeit auf der photographischen Platte deutliche Bilder (ESE. $\times 10^{3}$ = 2,1 pro Liter Gas). Die Unters. des W. zeigt, daß nahe beieinander liegende, demselben Spalt entspringende u. chemisch gleiche Quellen einen erheblich verschiedenen Emanationsgehalt haben können (ESE. $\times 10^{3}$ bei den Quellwassern 0,58—0,24). In Baden liegt fast reine Ra-Emanation vor. Nur an zwei Quellen zeigen sich schwache Thorsymptome. Die Absorptionskoeffizienten ergeben sich für 46,9° zu 0,12, für 37,1° zu 0,27, für Zimmertemperatur zu 0,32. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation wird an 10 l Gas gemessen, und die Halbierungskonstante zu 3·79 Tagen gefunden (P. Curie 3·99, Rutherford 3·71 für Ra). Die für die induzierte Aktivität gefundenen Abfallskurven ähneln den von Rutherford für Ra angegebenen.

Nach Treadwell besteht das Gas der Badener Quellen zu 69% aus Stickstoff, zu 31% aus Kohlensäure und zu 0,05% aus Schwefelwasserstoff; die Zahlen des Vfs. weichen nur unwesentlich davon ab. Das K_2CO_3 aus der KOH, die die CO_2 des Gases absorbierte, ist nur ganz schwach aktiv, ebenso ein gemischter Sulfatnd. aus dem Thermalwasser. Die Aktivität der Gase erklärt sich so, daß das aufsteigende Quellgas Emanation mitreißt. Weder im W., noch in seinen Sedimenten kann man eine Spur Ra nachweisen. Das Sediment ist gar nicht oder nur ganz schwach aktiv. Die radioaktive Substanz scheint aus tiefen Schichten zu stammen (Muschelkalk?). Das Quellgas enthält 1,20 Volumen-% Argon, die spektralanalytisch identifiziert werden. He läßt sich nicht nachweisen. Das Argon ist 208 mal so aktiv als das Ausgangsgas.

Die Lorenzquelle von Leukerbad (Wallis) ist etwa so aktiv wie die Badener Quellen (Sättigungsstrom 0,26 $\times 10^{-3}$ ESE., Halbwert 3·68 Tage, Halbwert der in-

duzierten Aktivität 12 Min.) Die Emanation des Sedimentes nimmt rasch ab. Der Schlamm scheint Ra zu enthalten. Das Gas der Tarasper Luciusquelle ist recht schwach aktiv (0,59 × 10^{-8} ESE., Halbwert 2·70 Tage). Vielleicht liegt hier gemischte Ra- und Th-Aktivität vor.

Einige Schwefelquellen der préalpes romandes werden untersucht, weil mehrfach der Zusammenhang zwischen H_2S-Gehalt u. Radioaktivität betont wird. Doch sind die Aktivitäten unbedeutend bis auf die einer Quelle am Fuß der Branlère (0,22 × 10^{-8} ESE.) Kurz untersucht wird das W. von Ragaz (0,33 × 10^{-8} ESE.), von Bad Alvaneu an der Albulabahn (1,12 × 10^{-8} ESE., Halbwert 3·62 Tage, Halbwert der induzierten Aktivität 22·5 Minuten) und von Andeer bei Thusis (0,51 × 10^{-8} ESE., Halbwert 3·50 Tage; Halbwert der induzierten Aktivität 17 Minuten).

Interessant sind die Ergebnisse der St. Placidusquelle von Disentis (Diorit mit Pyriteinschlüssen). Sättigungsstrom 11,36 × 10^{-8} ESE., wenn das W. einen Tag alt war. Das W. enthält ein aktives Salz, denn W., das alle Emanation verloren hatte, wurde wieder stark aktiv. Das Gas gibt einen Sättigungsstrom von 45,4 × 10^{-8} ESE. Der Halbwert wird nach 3·42 Tagen erreicht. Der Abfall der induzierten Radioaktivität aus W. oder Gas stimmt ebenfalls leidlich mit der für Ra erhaltenen Werten überein. Das Gas enthält 97% „Stickstoff". Durch Befreiung vom Stickstoff kann die Aktivität des Gases sehr gesteigert werden. Da die Quelle schwer zugänglich und gasarm ist, sind genauere Angaben unmöglich. Die Sedimente sind nicht stark aktiv. Ihre Aktivität kann in der Art der Ra-Aktivität angereichert werden. Vf. stellt zum Schluß die bisher an Thermalw. und Gasen erhaltenen Resultate u. ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis zusammen. (Mitt. der naturforsch. Ges. Freiburg [Schweiz.] Chemie II. 1—78. 1906. Freiburg. [Schweiz.] Phys. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Analytische Chemie.

Raoul Neveu, *Über ein neues Ureometer.* Der App. (Fig. 46) besteht aus einer kleinen, in ccm geteilten Glocke *D*, die in einen Fußzylinder *C* taucht u. mittels eines Gummischlauches mit der kleinen Rk.-Flasche *A* in Verb. steht, die infolge ihrer eigentümlichen Form gestattet, Harn und Reagens besonders einzuführen und erst im geschlossenen Kolben miteinander zu mischen. Man kann den Reaktionskolben während der Operation in W. von derselben Temperatur, wie sie das W. im Zylinder zeigt, tauchen lassen, so daß der ganze App. eine gleichmäßige Temperatur aufweist. Die Methode selbst besteht in der bekannten Einw. einer frisch bereiteten alkal. NaOBr-Lsg. auf Harnstoff. Die NaOBr-Lsg. besteht aus 60 ccm NaOH, 140 ccm destilliertem W. und 7 ccm Br. Zylinder und Glocke füllt man mit W. und stellt beide Niveaux auf 0 ein, gießt mittels einer Pipette in den Arm *B* der Rk.-Flasche 2 ccm Harn, ferner in den Teil *A* überschüssige NaOBr-Lsg. (etwa 10 ccm), verschließt die Flasche, verbindet sie mittels des Gummischlauches mit *D*, läßt dann durch Neigen der Rk.-Flasche langsam den Harn von *B* nach *A* treten, wobei der sich entwickelnde N W. aus der Glocke *D* verdrängt. Man schüttelt den Rk.-Kolben gut durch, stellt durch Heben der Glocke das Niveau des W. im

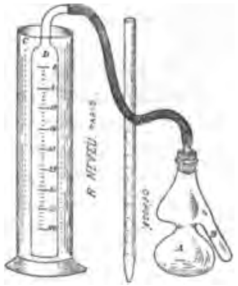


Fig. 46.

Zylinder und in der Glocke gleich ein und liest dann auf der Gradeinteilung das Volumen des Gases ab. Sei das gefundene, auf 15° und 760 mm Druck reduzierte Volumen V und entspricht 1 ccm N bei 15° und 760 mm Druck 2,562 mg Harnstoff so ist das Gewicht des in 2 ccm Harn enthaltenen Harnstoffs: $V \times$ 2,562 mg und in 1 l ($V \times$ 2,562 mg) $\times$ 500. Vf. fügt der Arbeit noch eine Tabelle bei, die gestattet, ohne jede Rechnung, aus dem abgelesenen Volumen und der beobachteten Temperatur die Menge Harnstoff pro 1 Harn zu ersehen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 21—22. Jan.) ROTH-Cöthen.

Augustus H. Gill, *Eine Vergleichung von Apparaten zur Prüfung von Ölen auf Selbstentzündlichkeit.* Der Vf. hat eine Reihe von Verss. mit den Apparaten von ORDWAY, MACKEY und dem von ihm modifizierten ORDWAY-Apparat (GILL, Short Handbook of Oil Analysis; LEWKOWITSCH, Analysis of Fats, Oils and Waxes) durchgeführt, bei denen sich der neue App. an Handlichkeit und Zuverlässigkeit der älteren Form überlegen erwies; beiden vorzuziehen ist der App. von MACKEY (Journ. Soc. Chem. Ind. **15**. 90; C. **96**. I. 880). Diese Apparate können auch zur Prüfung auf Verfälschungen angewendet werden; so wäre z. B. eine größere Menge Rüböl in Olivenöl durch höhere Temperatur und durch größere Schnelligkeit in der Erwärmung zu erkennen. (J. Soc. Chem. Ind. **26**. 185—86. 15/3. 1907. [7/12.* 1906.].) FRANZ.

P. Christensen, *Über „stickstofffreie Extraktstoffe" in Ölkuchen.* Vf. schlägt auf Grund seiner Unterss. vor, an Stelle der bei Futtermittelanalysen bisher üblichen Best. der N-freien Extraktstoffe, die in den einzelnen Futtermitteln sehr verschiedenartiger Natur sind und einen sehr ungleichen Wert für die Fütterung besitzen, die Best. der wirklichen *Kohlehydrate* treten zu lassen. Vf. hat nach einem näher beschriebenen Verf. in Ölkuchen (Erdnuß-, Baumwollsamen-, Sonnenblumen-, Raps-, Hanf- und Palmkernkuchen) sowie in Bibbyfuttermehl die „direkt reduzierenden Kohlehydrate", den Rohrzucker und andere l. Kohlehydrate und die hauptsächlich aus Stärke bestehenden unl. Kohlehydrate bestimmt u. gefunden, daß die Gesamtmenge der Kohlehydrate in den Ölkuchen 13,91 (Palmkuchen) bis 41,98% (Baumwollsamenkuchen) der N-freien Extraktstoffe ausmacht, während in Bibbyfuttermehl 54,41, in Maisglutenfutter 78,80% u. in Gerstenschrot 86,00% der N-freien Extraktstoffe aus Kohlehydraten bestanden. (Journ. f. Landw. **55**. 47—67. 11/3. Kopenhagen. Landw. Hochsch.) MACH.

F. J. R. Carulla, *Verwendung von Normal-Ammoniaklösungen in der Acidimetrie.* Der Vf. zeigt in einer Reihe von Verss., daß eine $^1/_2$-n. NH_3-Lsg. beim Schütteln in geschlossenen Gefäßen bei verschiedenen Temperaturen — auch bei Benutzung von Gummistopfen — keine merkliche Veränderung erleidet; ebenso kann man h. SS. mit $^1/_2$-n. NH_3-Lsg. u. Methylorange als Indicator mit ausreichender Genauigkeit titrieren. Unter Berücksichtigung der durch die Eigenschaften des NH_3 gebotenen Vorsichtsmaßregeln läßt sich also die NH_3-Lsg. in der Maßanalyse gut gebrauchen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 186—87. 15/3. [23/1.].) FRANZ.

E. Rupp u. J. Kost, *Zur Wertbestimmung jodidhaltiger Präparate, wie Unguentum kalii jodati etc.* Die von RUPP und HORN ausgearbeitete Methode zur Best. von Jodiden (S. 64) eignet sich sehr gut zur Kontrolle jodidhaltiger pharmazeutischer Präparate, wie *Jodeisensirup* (Arch. der Pharm. **238**. 159; C. **1900**. I. 875) und *Jodkaliumsalbe*. Zur Best. des Jodidgehaltes der letzteren erwärmt man 5 g Salbe mit 50 ccm W. auf dem Wasserbade, setzt ein halbhaselnußgroßes Stück Wachs oder Paraffin hinzu, schwenkt gelinde um, läßt in Ruhe erkalten, gießt die

Lsg. durch ein kleines, glattes Filter oder etwas Watte in einen 100 ccm-Kolben ab und spült die mit einem Glasstab zerstückelte Fettmasse so oft mit W. ab, bis das Volumen der vereinigten Filtrate 100 ccm beträgt. 50 ccm des Filtrates versetzt man mit 25 ccm verd. H_2SO_4 und 3 g pulverisierter Oxalsäure, fügt unter Umschwenken 10 ccm einer 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. hinzu, stellt das Ganze 2—3 Stdn. beiseite und titriert alsdann das Jod in Ggw. von 1 g KJ oder einigen ccm Chlf. mit Thiosulfatlsg. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. = 0,0166 g KJ. (Pharmaz. Ztg. **52**. 125—26. 13/2.) Düsterbehn.

J. Bougault, *Über den Kermes.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **18**. 509. 545; C. **1904**. I. 214.) G. de la Puerta nimmt neuerdings (1905) die Ggw. von Sb_2O_3 im Kermes an, indem er letzteres wie folgt bestimmt: Der Kermes wird mit Schwefelammonium behandelt, wodurch das Sb_2S_3 gelöst wird, während ein Gemisch von Sb_2O_3 und Pyroantimoniat zurückbleibt. Dieser Rückstand wird mit sd. W. gewaschen, wodurch das Pyroantimoniat entfernt wird. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird ohne weiteres als Sb_2O_3 betrachtet. Hierzu bemerkt Vf., daß es unmöglich sei, Sb_2O_3 und Sb_2S_3 durch Schwefelammonium voneinander zu trennen, weil das Sb_2O_3 durch das Schwefelammonium augenblicklich in Sb_2S_3 verwandelt wird. Vf. hält daher seine l. c. mitgeteilten Schlußfolgerungen in vollem Umfange aufrecht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 183—85. 16/2.) Düsterbehn.

H. Pellet, *Bestimmung des Kalkes in den Produkten der Zuckerraffinerie auf titrimetrischem Wege.* Im Gegensatz zu Wendeler, der die Titration des Kalkes mit Seifenlsg. in neutraler Lsg. vorschlägt, empfiehlt Vf. die Titration bei schwach alkal. Rk. ohne Schädigung der Genauigkeit. Die Fl. darf nicht wärmer als 20—22° sein; da sonst der Endpunkt der Rk. schwer zu erkennen ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 887—88. Jan.) Brahm.

A. Bettendorff, *Versuche zur Trennung der Erden der Yttriumgruppe.* Vf. hat zwei verschiedene Ausgangsmaterialien nach zum Teil verschiedenen Trennungsmethoden behandelt.

I. *Orthit.* Aus diesem Mineral hatte Vf. eine größere Menge von Erden der Yttriumgruppe gewonnen, die durch wiederholte Behandlung mit K_2SO_4 von den Erden der Ceriumgruppe befreit war.

Trennung durch Krystallisation der Formiate. Die Erden lösten sich in k. verd. Ameisensäure zu einer klaren, schwach rosaroten Fl., die nach mehreren Stunden einen Nd. (beendet nach 24 Stunden) gab. Die Mutterlauge wurde über CaO bei Zimmertemperatur im Vakuum bis zum Sirup eingedampft und dabei vier weitere Fraktionen gewonnen. Durch systematische, mehrfache Wiederholung dieses Verf. mit den einzelnen Fraktionen wurden die Erden der Yttriumgruppe des Orthits in drei Fraktionen mit den Äquivalentgeww. RO = 120,0, 91,70 u. 80,50 zerlegt.

Die Erde RO = 120,0. In dieser Fraktion fanden sich die letzten Spuren von Erden der Cergruppe (namentlich Di u. Sa), ferner Gadolinium u. Terbium.

Die Erde RO = 91,70 ließ sich durch Behandeln mit Ameisensäure nicht weiter zerlegen. Durch systematische, wiederholte partielle Zerlegung nach Bahr und Bunsen wurde ein großer Teil des Yttriums entfernt und eine Erde von RO = 103,4—105,0 zurückbehalten, die nach folgendem Verf. fraktioniert wurde.

Trennung mittels Natriumsulfats. Die möglichst neutrale und konz. Lsg. der Nitrate wurde, mit dem 10—15-fachen Volumen einer bei 30—35° gesättigten Glaubersalzlsg. vermischt, 12 Stdn. stehen gelassen. Der entstandene dichte, gelbe Nd. von swl. Doppelsulfaten wird durch Erhitzen mit einer verd. Oxalsäurelsg. in Oxalat übergeführt, das nach dem Auswaschen, Verglühen und Ausziehen mit W.

die reinen Erden gab, mit deren Nitratlsg. das Verf. wiederholt wird. Von der sechsten Fällung ab waren die Ndd. yttriumfrei u. im wesentlichen identisch mit den Erden der Formiatfraktion RO = 120,0. Bei dem Fraktionieren wurde auch eine Änderung des Absorptionsspektrums beobachtet; doch war die Menge der Absorptionsspektra gebenden Erden sehr klein.

Die Erde RO = 80,50 bestand größtenteils aus Yttererde, welche nach dem Verf. von Rowland rein (RO = 75,15) erhalten werden konnte.

II. *Gadolinit.* Aus 1 kg ausgesuchten Materials schied sich Vf. 434 g rohe Erden ab und behandelte die Nitratlsg. mit K_2SO_4 zur *Trennung der Ceriumgruppe von der Yttriumgruppe durch Krystallisation der Kaliumdoppelsulfate.* Eine bemerkenswerte Trennung fand jedoch dabei nicht statt, dagegen nach der *Oxydmethode* von Auer von Welsbach. Nach letzterer zerlegte Vf. die Erden der Ytteritgruppe durch systematisches Fraktionieren in drei Gruppen, welche das Ytterbium-, Erbinerden-, Yttererdenmaterial gesondert enthielten.

Ytterbinerde. Durch Fraktionieren mit verd. NH_3-Lsg. wurde nach Ausscheiden der Anfangs- (skandiumhaltig) u. Endfraktionen (thuliumhaltig) von kleinerem Äquivalentgew. eine Reihe von Fraktionen mit konstantem Äquivalentgew. RO = 131,0, sowie eine Erde mit RO = 131,5 erhalten. Diese Erden waren vollkommen schneeweiß, ihre konz. Nitratlsgg. zeigten nur Andeutungen von Absorptionsstreifen; beim partiellen Fällen mit verd. Ammonium werden gallertartige Ndd. erhalten, die beim Digerieren auf dem Wasserbade rasch dichter und zuletzt krystallinisch werden (u. Mk. sechseckige, dünne, isotrope Blättchen; wahrscheinlich ein basisches Nitrat).

Erbinerden. Die Fraktionen wurden, in vier Gruppen getrennt, untersucht. Oxyde von RO = 129,0—127,0. Nach möglichst vollständiger Abscheidung der darin noch vorhandenen erheblichen Mengen Ytterbinerde durch systematische partielle Fällung mit verd. Ammonium blieb eine Erde von RO = 126,5. Vf. beobachtete, daß die Erde, welche am stärksten rosarot gefärbt ist, und welche für die an eigentlicher Erbinerde reichste gehalten zu werden pflegt, gerade in Fraktionen von hohem Äquivalentgew. (RO = 127,0—129,0) vorkam. Bei systematischer Behandlung derselben ließen sich Oxyde von dem Äquivalentgew. der Ytterbinerde (RO = 130,0—131,0) abscheiden, während Oxyde (RO = 126,5—122,0) von gelbbrauner Farbe zurückblieben. Vf. meint deshalb, daß keine *rosenrote Erbinerde* existiert, u. daß das dafür gehaltene Oxyd mit RO = 126,63 nur eine verunreinigte Ytterbinerde ist. Da in den Fraktionen RO = 127,0—129,0 *Thulium* stets besonders stark angereichert ist, so dürfte die rosarote Färbung von Tm herrühren. — Oxyde von RO = 126,5. Wegen der geringen Menge konnte eine partielle Fällung mit verd. Ammonium nicht versucht werden. Durch Fraktionieren des Formiats erfolgte keine Zerlegung. — Oxyde von RO = 120,7—123,8; 119,0 bis 124,0. Es ließ sich anscheinend ein Oxyd mit konstantem RO = 124,7 daraus erhalten. Die Lsg. dieser Oxyde in HNO_3 ist citronengelb und läßt sich zu einem gelben Sirup eindampfen. Die Lsg. des letzteren in viel W. ist rosarot und läßt sich zu einem rosagefärbten Sirup eindampfen. Die citronengelbe Lsg. gibt beim Eindampfen mit H_2SO_4 citronengelbe, die rosarote dagegen rosarote Salze (ähnliche Farbenänderungen beobachtete Vf. auch bei den Oxyden RO = 103,4—105,0 aus Orthit). Die Absorptionsspektra gelber und roter Nitratlsgg. zeigten keinen merklichen Unterschied. Wie ein Vergleich derselben (s. Tafeln des Originals) mit den Spektren der aus Orthit erhaltenen dunkelorangeroten Terbinerden vom Äquivalentgew. RO = 120,4 zeigt, erfolgt die *Trennung der Holmiumerde von Erbinerde* in übersättigter Na_2SO_4-Lsg. rascher u. vollständiger als durch partielle Fällung mit verd. Ammonium. Ho und seine Salze geben vermutlich gelbe Lsgg., da die Horeiche Terbinerde RO = 120,4 gelbe Lsgg. gibt.

Yttererde. Durch Fraktionieren nach dem *Ferrocyankaliumverfahren* von Row-

LAND gelangt man ziemlich rasch zu einer Yttererde von RO = 76,0, in der auch alle Spuren von Didymoxyd angereichert sind. Das Di kann durch K_2SO_4 vollständig entfernt werden; aber es fällt auch ein Teil des Y. Das in der Lsg. verbleibende Y hat ein kleineres Äquivalentgewicht als das gefällte. Das Spektrum einer Erde von RO = 75,3 enthielt nach einer Unters. von H. **Kayser** noch Linien, welche in reiner Yttererde aus Orthit (RO = 75,17) fehlten. Aus dem durch Ferrocyankalium zuerst abgeschiedenen Ende der Fraktionen erhielt Vf. ein stark orangegelbes (terbiumhaltiges) Oxyd mit RO = 108,4. Eine Trennung mittels Na_2SO_4 war erfolglos. (LIEBIGS Ann. **352**. 88—110. 7/2. 1907. [5/10. 1906.] Aus dem Nachlaß des Vfs. Bonn a. Rh.) GROSCHUFF.

H. Lührig u. **W. Becker**, *Zur Bestimmung des Mangans im Trinkwasser.* Auf Grund ihrer Erfahrungen empfehlen Vff. die KNORREsche Methode zur Best. eines Mangangehaltes im W. (Ztschr. f. angew. Ch. **14**. 1149; C. **1901**. II. 1278) als die zurzeit beste, genaueste und zuverlässigste. Diese Methode gestattet eine glatte und quantitative Trennung von den Eisensalzen und eignet sich vorzüglich zu Massenunterss. Bei kleinen Manganmengen (unter 10 mg im l) empfiehlt sich eine vorherige Konzentration des W. H_2O_2 ist als Lösungsmittel für den Superoxydnd. dem Ferrosulfat u. der Oxalsäure bei weitem vorzuziehen. Zur qualitativen Prüfung benutzten Vff. das von ihnen modifizierte MARSCHALLsche Verf., welches dadurch gekennzeichnet ist, daß manganhaltiges W. mit HNO_3, $AgNO_3$ und Ammoniumpersulfat erwärmt, die rote Farbe der Übermangansäure erkennen läßt. Bei Anwendung von 100 ccm W. lassen sich noch Bruchteile von $^1/_{10}$ mg im l scharf erkennen. Bei unreinen und an organischen Stoffen reichen Wässern versagt die Methode, desgleichen bei Ggw. großer Mengen von Eisenoxydulsalzen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 137—42. 21/2. [Januar.] Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Breslau.) DÜSTERBEHN.

Albert Fournier, *Notiz über den Nachweis des Goldes auf nassem Wege in den goldführenden Sanden.* Bei dem Vers., aus dem goldhaltigen Sande das gleichzeitig vorhandene Eisen zuvor durch HCl wegzuschaffen, machte Vf. die Beobachtung, daß hierbei auch das Gold in Lsg. ging, und zwar infolge der Ggw. einer geringen Menge von MnO_2, welche aus der HCl eine genügende Menge Chlor erzeugte. Diese Beobachtung veranlaßte den Vf., folgendes Verf. einzuschlagen: Man mischt den Sand mit 5—10% seines Gewichtes an MnO_2, behandelt das Gemisch mit reiner HCl 24 Stdn. in der Kälte, sodann so lange auf dem Wasserbade, bis die Fl. sich vollständig geklärt hat, gießt ab, wäscht mit angesäuertem W. nach, engt die Fl. auf dem Wasserbade so weit ein, bis der Rückstand in der Hitze Pastenform besitzt, und trägt ihn noch h. in eine genügende Menge 95%ig. A. ein. Nach 48-stünd. Stehen gießt man die alkoh. Lsg. ab, leitet in dieselbe bei Wasserbadtemperatur H_2S ein, und zwar 5—6 Stunden, wenn man 200 g, 12 Stunden, wenn man 1 kg Sand in Arbeit genommen hat, filtriert, wäscht den Nd. mit sd., schwach HCl-haltigem W. aus, behandelt ihn auf dem Wasserbade mit reiner, völlig HNO_3-freier HCl, wäscht ihn wiederum aus, löst ihn in HCl unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 auf, dampft die Lsg. zur Trockne und nimmt den Rückstand zweimal mit HCl u. darauf mit reinem W. wieder auf. Die so gewonnene Lsg. der Edelmetalle wird nochmals durch H_2S gefällt, wenn noch Spuren von Fe befürchtet werden, anderenfalls der üblichen Trennungsmethode der Edelmetalle unterworfen. — Um 29 g Gold in einer Tonne Sand nachweisen zu können, bedarf es der Verarbeitung von mindestens einem kg Material. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 378—81. [18/2.*].) DÜSTERBEHN.

L. Pellet, *Bestimmung der Rohfaser.* Auf Vorschlag von M. MENOZZI wurde

in der Internationalen Kommission für die Unters. von Dünge- u. Futtermitteln auf dem 6. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom beschlossen, die Rohfaserbestimmungsmethode von König, welche vom Vf. eingehend beschrieben wird, an 3 Futtermitteln zu prüfen, und die Resultate auf dem nächsten Kongreß in London mitzuteilen. Die Proben versendet Prof. Menozzi-Mailand. Landwirtschaftl. Versuchsstation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 895—97. Januar.) Brahm.

Jules Robart, *Reinheitsquotient. — Salzquotient und das Verhältnis der organischen Substanzen zur Asche.* An Stelle der gewöhnlich benutzten Methoden zur Best. des Reinheitsquotienten *von Prodd. der Zuckerfabrikation* schlägt Vf. eine rechnerische Methode vor zur Best. des Salzquotienten und des Verhältnisses der organischen Substanzen zur Asche. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 878—81. Jan.) Brahm.

Frederick Bates u. I. C. Blake, *Der Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässeriger Lösung.* Vff. kommen auf Grund exakter Unterss. zu dem Schlusse, daß die in der Literatur verbreitete Annahme, daß basisches Bleiacetat in wss. Lsg. keinen Einfluß auf das Drehungsvermögen der Saccharose ausübe, nicht richtig ist. Sie konnten nachweisen, daß Bleiessig unter gegebenen Umständen zunächst eine Abnahme der Polarisation von in Lsg. befindlichem Rohrzucker um mehr als 0,1° Ventske für die Normallsg. herbeiführt. Weiterer Zusatz des Reagenses verursacht eine allmähliche Zunahme der Polarisation. Der Einfluß des Bleiessigs auf die Polarisation des Rohrzuckers scheint der B. eines löslichen Bleisaccharates zuzuschreiben sein, dessen spezifische Drehung von derjenigen des Rohrzuckers abweicht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 314 bis 323. März.) Brahm.

O. Bialon, *Versuche mit dem Verfahren zur Rahmfettbestimmung von Sichler und Richter.* Vf. bestätigte ebenso wie schon früher Küttner u. Ulrich (Ztschr. f. öffentl. Ch. **12**. 162; C. **1906**. II. 170), Lotterhos (Milch-Ztg. **35**. 255; C. **1906**. II. 170) und Burr (S. 72) die Brauchbarkeit des Sichler u. Richterschen Rahmfettbest.-Verf., obwohl in einzelnen Fällen Abweichungen bis $^1/_2$% vorkommen können. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 118—19. März. Breslau. Agrik.-chem. Versuchsstation.) Dittrich.

Sigmund Hals und O. B. Klykken, *Über Fettbestimmungen in kondensierter Milch.* Bei der Unsicherheit, welche bei der Fettbest. in kondensierter Milch herrscht, verglichen Vff. die jetzt allgemein anerkannte Gottliebsche Methode mit verschiedenen sonst dazu benutzten Verff., nämlich mit den von Adams, Gerber und W. Schmid. Sie verdünnten die Milch mit dem doppelten Gewichtsteil W. Bei dem Gottliebschen Verf. benutzten sie die Farnsteinerschen Röhren und verwendeten 10 ccm verd. Milch. Für die Best. nach Adams wurden 5 ccm verd. Milch abgemessen und gewogen. Die Best. nach Gerber wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt, nur wurde sicherheitshalber zweimal zentrifugiert und zweimal im Wasserbade erwärmt. Das W. Schmidsche Verf. wurde nach der Abänderung von Leffmann und Beam (wiederholte Ausschüttlung der salzsauren Fl. mit Ä.) ausgeführt. Alle Resultate wurden mit 3 multipliziert. Nach den Verss. der Vff. ist das Gottliebsche Verf. auch für kondensierte Milch ohne Schwierigkeit durchführbar, ohne daß größere Zuckermengen stören. Die Adamssche Methode gibt überall zu niedrige Ergebnisse, in gezuckerter Milch wurden nur 0,28%, in ungezuckerter dagegen 0,47% Fett zu wenig gefunden; für gezuckerte abgerahmte

Milch erwies sich die Methode als unbrauchbar; bei großer Verdünnung waren die Resultate meist zu hoch. Das GERBERsche Verf. liefert für nicht abgerahmte Milch sehr gute Übereinstimmung mit den nach GOTTLIEB gefundenen Zahlen, jedoch genügt eine Verdünnung 1 : 2; für abgerahmte kondensierte Milch erwies sich dagegen die GERBERsche Methode als unbrauchbar. Das Verf. von W. SCHMID gab für ungezuckerte kondensierte Milch Werte, welche sehr gut mit den nach GOTTLIEB erhaltenen übereinstimmen; in gezuckerter Milch sind die Zahlen zu hoch, da das durch Caramel verunreinigte Fett nicht durch Wiederauflösen des getrockneten Fettes von Caramel zu befreien ist. — *Zuckerzusatz* zu gewöhnlicher Voll- oder Magermilch übt bei Fettbestst. nach den verschiedenen Methoden nur bei dem GERBERschen Verf. bei sehr fettarmer Milch einen ganz geringen Einfluß aus, indem die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 338—45. 15/3. Christiania. Staatl. chem. Kontrollstation und Samenkontrollanstalt.) DITTRICH.

X. Rocques, *Analyse von Alkoholen und Branntweinen.* Vf. teilt die dem I. Internationalen Kongreß für Nahrungsmittelhygiene vorgelegten Bestimmungsmethoden mit. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 897—908. Jan.) BRAHM.

Cyril Bergtheil u. R. V. Briggs, *Die Bestimmung des Indigos im Handelsindigo.* Die *Kaliumtetrasulfonatmethode* BLOXAMs (vgl. S. 847) erweckt in zwei Punkten Widerspruch: der zur Umrechnung des beim Titrieren verbrauchten $KMnO_4$ angenommene Faktor ist sicher zu klein; richtige Resultate erhält man erst durch Multiplikation der erhaltenen Werte mit 1,026. Dieser Fehler wird bei BLOXAM durch einen anderen ausgeglichen, nämlich durch einen Verlust an Indigo beim Aussalzen u. Waschen des Kaliumtetrasulfonats mit Kaliumacetat. BLOXAM nahm an, daß bei fast farblosem Filtrat nur unwesentliche Mengen des Tetrasulfonats gelöst seien. Da nun aber die blauen Lsgg. beim Stehen mit Kaliumacetat langsam entfärbt werden, so kann die Färbung des Filtrates kein Maßstab für den in Lsg. gegangenen Indigo sein, was BLOXAM nicht bemerkt hat. Würde man aber unter Vermeidung des Aussalzens in der ursprünglichen Lsg. direkt titrieren, so würde das in der rauchenden H_2SO_4 stets anwesende SO_3 eine Fehlerquelle sein. Daß BLOXAM nach dem Verf. von BERGTHEIL u. BRIGGS (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 729; C. **1906**. II. 1531) unrichtige Resultate erhalten hat, liegt daran, daß er die schon von RAWSON für die Titration gegebene Vorschrift über die Konzentration nicht innegehalten hat. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 182—84. 15/3. [7/1.*] London.) FRANZ.

L. Cuniasse, *Charakterisierung des Absinthöles.* Zum Nachweis des Absinthöles im *Absinth* benutzt man mit Vorteil folgende Rkk.: 1. B. des Ketoxims nach CRISMER; empfindlich nur bei Lsgg. bis 0,3 %. — 2. Einw. von Phenylhydrazin; noch etwas empfindlicher als 1. — 3. Einw. von saurem Hg-Sulfat. Die Lsgg. bis 3 g Öl pro Liter 70 %ig. A. bringt man auf 3—4 % A., setzt ein entsprechendes Volumen sauren Hg-Sulfats hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. Unter diesen Bedingungen gibt das Absinth-, Rainfarn- und Fenchelöl einen reichlichen Nd., während das Anis-, Sternanis- und Ysopöl nicht reagieren. — 4. Jod löst sich im Absinthöl mit grüner Farbe; empfindlich bei Lsgg. bis zu 0,3 %. — 5. Versetzt man 0,1 %ig. Lsgg. der verschiedenen Öle in 50 %ig. A. pro 10 ccm Lsg. mit 1 ccm einer frisch bereiteten, 10 %ig. Nitroprussidnatriumlsg., einigen Tropfen Natronlauge und 1 ccm Essigsäure nach Art der LEGALschen Rk., so erhält man beim Absinth- und Rainfarnöl eine intensiv rote Färbung, während Fenchel, Ysop-, Coriander-, Anis- und Sternanisöl, sowie Acetaldehyd nicht reagieren.

Auf diese Weise ließ sich Absinthöl in einem Absinth von 0,1—0,3 % Ölgehalt deutlich nachweisen, nachdem durch Extraktion mittels Äther die notwendige Konzentration erzielt worden war, während auf die gleiche Weise in einer Anisette von 0,9 % Ölgehalt die Abwesentheit von Absinthöl festgestellt werden konnte. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 180—82. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Rundschreiben *des Reichskanzlers* (*Reichsamt des Inneren*) *an die Bundesregierungen, betreffend die Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt von weißem oder gelbem Phosphor. Vom 25. Dezember 1906.* Das Rundschreiben bezieht sich auf die Durchführung des Gesetzes betr. Phosphorzündwaren (vom 10/5. 1903); die darin enthaltene Anweisung für die erwähnte Unters. zerfällt in: 1. Vorbemerkung, in der das Bereich der Prüfung umgrenzt wird, und zwar sollen die Vorschriften gelten für die Unters. von rotem und hellrotem Phosphor, sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbb., die zur Darst. von Zündmassen verwendet werden, von Zündmassen selbst, Zündhölzern u. sonstigen Zündwaren. — 2. Herrichtung der Probe zur Unters. — 3. Prüfung mittels ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. — 4. Prüfung auf Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe. — 5. Prüfung auf Anwesenheit von Schwefelphosphorverbb. und 6. Schlußbemerkung. Das wesentliche der vorgeschriebenen Verff. befindet sich in den Arbeiten von SIEMENS (Chem.-Ztg. **30**. 263; Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **24**. 264; C. **1906**. I. 1480; II. 1084). Die Herrichtung der Proben beruht auf Extraktion des im Exsiccator getrockneten Materials mit Bzl. (3 g auf 150 Bzl. bei Phosphor u. seinen Verbb., 3 g der Zündmasse etc. auf 15 ccm Bzl.). Die weitere Unters. wird mit dem Benzolfiltrat vorgenommen. Für das $AgNO_3$-Verf. nimmt man 1 ccm der Bzl.-Lsg. zu 1 ccm $AgNO_3$-Lsg., die 1,7 % $AgNO_3$ in 100 ccm NH_3 von D. 0,992 enthält. Das Eintreten einer rein gelben Färbung der wss. Schicht deutet auf die Ggw. von weißem oder gelbem Phosphor hin. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln u. Absetzen der Fl. zu erfolgen. Das Entstehen einer rötlichen oder braunen Färbung oder eines schwarzen oder schwarzbraunen Nd. kann sowohl von weißem oder gelbem Phosphor, als auch von hellrotem Phosphor oder Schwefelphosphorverbb. herrühren. Handelt es sich dabei um roten Phosphor, so ist bei dem vorstehend angegebenem Ausfall der Rk. die Ggw. von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Bzl.-Lsg. die Leuchtprobe anzustellen, für die der App. in der Anweisung genau vorgeschrieben u. ebenso die Kautelen eingehend auseinandergesetzt werden.

War mit $AgNO_3$-NH_3-Lsg. eine Rk. eingetreten u. liegt, gleichviel zu welchem Resultate die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlaß vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbb. vorhanden sind, so ist noch 1 ccm der Bzl.-Lsg. mit 1 ccm einer zweifach n. wss. Bleinitratlsg. zu schütteln (Eintritt von PbS). War mit der $AgNO_3$-Lsg. eine Rk. eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe u. die Rk. mit $PbNO_3$ ergebnislos, so ist die Ggw. von hellrotem Phosphor anzunehmen. (Veröffentl. Kais. Gesundh.-Amt **31**. 146—48. 13/2.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

S. K. Dzierzgowsky, *Zur Theorie künstlicher biologischer Filter.* Vf. hat eine Anzahl von Substanzen, welche in der Praxis als Gerüst für biologische Filter im Gebrauch sind, auf ihre Adsorptionsfähigkeit geprüft und zugleich aufzuklären gesucht, ob man durch Adsorption allein die Prozesse der reinigenden (im Gegensatze zur regenerativen) Tätigkeit der Filter erklären kann. Als Lsgg. wurden hierzu

verwendet diejenigen von Eiweißkörpern, Verdauungsprodd., Kohlehydraten, Emulsionen von Exkrementen, Mineralstoffen u. dgl. mehr. Vf. kommt bei seinen Verss. zu dem Schlusse, daß der Prozeß der Abwasserreinigung in biologischen Filtern zum Teil in Zers. organischer Stoffe, zum Teil in ihrer Sedimentierung an der Oberfläche des Filtermaterials besteht. Die Zerss. organischer Stoffe in Kontaktfiltern spielen sich zum Teil zu einer Zeit ab, wo das Filter gefüllt steht, zum Teil aber zu der Zeit, wo es leer ist; im ersten Falle überwiegen die anaeroben, im zweiten die aeroben Mikroben. Im ersten Falle werden sowohl die im Wasser enthaltenen, als auch die an der Oberfläche des Filtergerüstes aufgestapelten zers., im zweiten Falle nur die letzteren, und zwar unter der Mitwrkg. der Luft (vgl. auch PROSKAUER, Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16**. Suppl.-Heft, S. XII.) Auch bei dem Tropfverf. sind anaerobe und aerobe Prozesse im Spiele, letztere in hervorragendem Grade. Zu gleicher Zeit, wie die Zersetzungsvorgänge organischer Stoffe in biologischen Körpern, geht die Sedimentierung sowohl suspendierter, als auch in W. gel. Stoffe an der Oberfläche des Filtergerüstes vor sich. Die Sedimentierung von organischen Substanzen wird durch physikalische, chemische und biologische Erscheinungen bedingt. Zu den chemischen gehören 1. die B. von Doppelverbb. mit Metalloxyden und die hierdurch bedingte Bindung von im W. gel. Stoffen an die Schlackenoberfläche, und 2. die unmittelbare Oxydation der an die Oberfläche des Filtergerüstes gebundenen Substanzen (z. B. die Oxydation von Sulfiden). Die physikalischen Erscheinungen umfassen die Sedimentierung suspendierter und die Adsorption gel. Stoffe. Zu den biologischen Prozessen gehören die durch Mikroben besorgte Resorption von im Wasser gel. organischen Substanzen, die denselben als Nährstoff dienen, und die Fixation der im Wasser schwebenden Mikroben an die Oberfläche des Körpermaterials. Die Abnahme der Mikroben nach der Behandlung des Abwassers im ersten oder zweiten Oxydationskörper beruht auf der Verminderung des Gehaltes an organischen Stoffen und auf dem Bestreben der Mikroben, in dem die Schlackenkörner umgebenden Medium leichter und sicherer die erforderliche Nahrung zu finden. Die ungeheure Verminderung des Bakteriengehaltes im Gerüste des 3. Filters ist wahrscheinlich der Lebenstätigkeit der Regenwürmer, Insekten und anderer höherer Lebewesen zuzuschreiben. (Gesundh.-Ingen. **30**. 1—10. 5/1. 27—34. 12/1. Petersburg. Prakt. hyg. Abt. K. Inst. f. exper. Medizin.) PROSKAUER.

M. Neumann, *Zur Theorie des Gloverturmprozesses.* Replik gegenüber LUNGE (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1931; C. **1906**. II. 1886). (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 264—67; 15/2. 1907. [1/12.* 1906.] Cronberg i. T.) BLOCH.

G. Lunge, *Zur Diskussion über die Vorgänge im Gloverturm und in den Bleikammern.* Duplik gegen NEUMANN, vergl. vorst. Ref. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 267—68. 15/2. [2/2.] Zürich.) BLOCH.

Percy F. Frankland, *Die Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs für industrielle Zwecke.* Beschreibung der Entw. der technischen Erzeugung von *Cyanid*, *Cyanamid* und *Salpetersäure* aus dem Stickstoff der Luft. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 175—79. 15/3. 1907. [6/12.* 1906.].) FRANZ.

P. Truchot, *Die Theorie des oxydierenden Röstens des Eisenpyrits und der Blende und die neuen mechanischen Röstöfen.* Vf. hat festzustellen gesucht, welche Mengen von $FeSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ in den verchiedenen Phasen des Röstprozesses gebildet werden und fand: a) $FeSO_4$ herrscht in den ersten Stunden des Röstprozesses vor, nimmt dann ab und gegen Ende des Prozesses wieder zu. Das

bei niederer Temperatur entstehende $FeSO_4$ zersetzt sich fast vollständig in der letzten Röstperiode, entgegen dem $CuSO_4$. — b) $CuSO_4$ entsteht kaum in den ersten 12 Stdn., reichlich in den letzten 6 Stdn. Die Endtemperatur des Röstprozesses muß also genügen, um das $FeSO_4$, aber ungenügend sein, um $CuSO_4$ zu zersetzen. Die Menge des $ZnSO_4$ steigt regelmäßig an, erreicht aber im Maximum nur 31,25% des Betrages des Zn. Der unaustreibbare S besteht aus an Pb, Ba, Ca, Mg u. Alkalien gebundenem S. Vf. bespricht noch das Verhalten von PbS, As und Sb, Quarz u. SiO_2 und dergl. beim Rösten, und geht dann darauf ein, wie man verfahren muß, je nachdem, ob man den S gewinnen. bezw. auf H_2SO_4 verarbeiten will, oder aber ob es sich um Entkupferung und dergl. handelt. Schließlich gibt Vf. eine durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung der Röstöfen von BROWN, KOPP, BRÜCKNER, WHITE-HOWELL, MAC DOUGALL, KLEPETKO, O'BRIEN, HERRESHOFF, MAYER, KAUFFMANN u. a. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 1—6. Jan. und 54—66. Febr. Lab. à la Société Française des Pyrites de Huelva.)
ROTH-Cöthen.

Rudolf Vondráček, *Über sulfatisierende Röstung der sulfidischen Erze. II.* Vf. beschreibt die Einrichtung u. Arbeitsweise einer Kombination zweier Flammenöfen mit gemeinschaftlicher Feuerung, durch welche die (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **54**. 437; C. **1906**. II. 1089) festgestellten Bedingungen zur Sulfatbildung bei der Röstung geschwefelter Erze durch die gebildete schweflige Säure in ökonomischer Weise erfüllt werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 95—96. 23/2. Prag. Böhm. Techn. Hochsch.) ETZOLD.

Georges Soliman, *Die Spezialstahle.* Unter Spezialstahlen versteht man Stahlsorten, die Ni, Si, Mn oder andere Stoffe enthalten. Sie zeichnen sich vor den gehärteten Kohlestahlen durch ihre geringe Brüchigkeit aus. Der Vf. gibt eine ausführliche Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stahlsorten, soweit sie bisher untersucht sind. Er behandelt den Einfluß der Zusätze auf den Umwandlungspunkt, die Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung, die mechanische Ausdehnung und die mkr. Struktur. Besonders die letztere wird nach den Verss. von OSMOND und GUILLET ausführlich beschrieben und durch Photogramme erläutert. Auch die chemischen Eigenschaften des Eisens und der zugesetzten Metalle, besonders ihre Reaktionsfähigkeit gegen Solvenzien, wird durch die Legierung häufig verändert. Die Herst. der Spezialstahle erfolgt im Martinofen oder in einem Tiegelofen nach geeigneten Vorschriften; der Vf. teilt einige derselben für technisch wichtige Stahlsorten mit. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 345—56. 18/11. 365—94. 2/12. 1906.) SACKUR.

L. Descamps, *Über die Einführung der krystallisierten Hydrosulfite in die Zuckerraffinerie und Brennerei.* In einer kurzen Mitteilung schildert Vf. die Vorzüge, welche die Anwendung von Calciumhydrosulfit für die Zuckerraffinerie mit sich bringt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 875—76. Jan.) BRAHM.

H. Pellet, *Die Zusammensetzung der braunen Zucker.* Vf. schildert die bei verschiedenen Stadien der Zuckerfabrikation gewonnenen braunen Zucker u. deren Zus. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 888—95. Jan.) BRAHM.

H. Pellet und **Chr. Fribourg**, *Ultramarinblau.* Vff. beschreiben die Ultramarine des Handels, die Reinheitsbestst. derselben, die Bestst. der Feinheit u. des Färbevermögens und die Zus. der Ultramarine. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 909—17. Jan.) BRAHM.

Kaiser, *Das Wassergas*. Vf. behandelt das Wassergas als Licht-, Wärme- u. Kraftquelle und beschreibt die Apparate zur Erzeugung des Wassergases. Den Schluß der Besprechung bildet ein Vergleich zwischen den Herstellungskosten von Steinkohlen und Wassergas. (Gesundh.-Ingen. **30**. 215—23. 6/4. Kiel.) PROSK.

A. John, *Chemische Umsetzungen und Zerstörungen durch galvanische Ströme*. Vf. berichtet über 2 Fälle von chemischen Umsetzungen durch latente galvanische Ströme. Der erste Fall betraf eine sehr alte, ausgegrabene Silbermünze, deren Silber zum Teil in AgCl übergegangen war, eine Umsetzung, die nur durch galvanische Ströme, erzeugt durch die Silber-, Kupfer-, zum Teil auch Zinnlegierungen im feuchten, NaCl-haltigen Boden, hervorgerufen sein konnte. Der zweite Fall betraf eiserne, außen gut verzinnte Wasserleitungsröhren, die durch B. von Schwefeleisen von außen nach innen durchlöchert worden waren. Der S stammte aus dem Gips des Grundwassers, so daß hier neben einer Umsetzungs-, noch eine Reduktionserscheinung vorlag, die durch galvanische Ströme der Metalle Fe und Sn in einer Gipslösung hervorgerufen worden war. (Pharm. Zentralhalle **48**. 161—62. 28/2. Tübingen.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12a. Nr. 179988 vom 17/3. 1905. [28/12. 1906].

George Edward Kingsley, Toronto (Ontario, Canada), *Einrichtung zur Aufschließung von Erzen, im besonderen Schwefelerzen*. Die Einrichtung ist mit Auslaugegefäßen und mit Behältern für die Weiterverarbeitung der sauren Lsgg. und solchen für die Kondensierung der Gase versehen und zeichnet sich dadurch aus, daß die verschiedensten Erzsorten darin aufgeschlossen werden können in der Weise, daß das Rohmaterial in den einen Teil der Einrichtung eingeführt, und das fertige Prod. in den anderen Teil übergeführt werden kann, ohne daß dabei wertvolle Stoffe verloren gehen. Auch kann die überschüssige S. wiedergewonnen werden. Zu diesem Zwecke sind die Kammern, in welchen die in den Auslaugekammern gebildeten Gase kondensiert werden, über den Auslaugekammern angeordnet und sind einerseits mit einem über ihnen stehenden Säurebehälter und einem Wasserbehälter, welcher auch mit den Lösungsbehältern in Verb. gebracht werden kann, andererseits mit den Auslagekammern direkt verbunden, derart, daß die S. und das W. getrennt in die Kammern für die Kondensierung der Gase übergeführt u. nach erfolger Mischung in die Auslagekammern eingelassen werden und die Gase unter Umgehung der Lösungskammern direkt in die Kammern für die Kondensierung der Gase übergeführt werden können.

Kl. 12o. Nr. 182044 vom 16/11. 1902. [18/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175662 vom 19/3. 1902; C. **1906**. II. 1695.)

Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. u. W. Naschold, Uerdingen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid*. Die vorliegende Ausbildung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Reinigung von Pinenhydrochlorid beruht auf folgenden neuen Beobachtungen: *Pinenhydrochlorid* ist bei gewöhnlicher und selbst noch bei mäßig erhöhter Temperatur verhältnismäßig sehr beständig gegen konz. Schwefelsäure und darin so gut wie unl. Die öligen Nebenprodd. dagegen werden unter gleichen Bedingungen größtenteils von der S. unter Verharzung

aufgelöst. Somit kann kons. Schwefelsäure als verharzendes Agens im Sinne des Hauptpatentes verwendet werden. Konz. Schwefelsäure wirkt weit schneller als verd. und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Nebenprodd. ein. Statt des nach dem Hauptpatent erforderlichen anhaltenden Rührens mit mäßig konz. S. in der Wärme hat man nur noch nötig, das Material bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. S. zu vermischen. Es ist gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Hauptmenge der Nebenprodd. durch mechanische Scheidung zu entfernen, während man bei der in dem Hauptpatent beschriebenen Ausführung der Verharzung ausschließlich auf nachfolgende Dest. oder Sublimation angewiesen ist. Es wird sich meist empfehlen, diese gleichwohl folgen zu lassen, wenn man ein völlig reines u. farbloses Präparat erzielen will, das frei ist von nicht- oder schwerflüchtigen Anteilen. Die Dest. oder Sublimation verläuft alsdann wesentlich glatter u. einfacher, wenn zuvor die Beimengungen in der Hauptsache mechanisch entfernt sind.

Kl. 12o. Nr. 182300 vom 16/7. 1904. [21/3. 1907].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol.* Leitet man über *Borneol* oder *Isoborneol* sogenannte gasförmige *salpetrige Säure*, so wird sie unter Wärmeentbindung begierig aufgenommen, indem zunächst das Isoborneol oberflächlich feucht wird und dann allmählich zerfließt. Es entsteht eine leicht bewegliche Fl., die sich durch Abscheidung von W. trübt. Sättigt man die Fl. unter Abkühlen mit dem Gas, bis sie blaugrün gefärbt ist, und überläßt die Lsg. nun sich selbst, so tritt nach einige Zeit Erwärmung ein, es entweichen Stickoxyde, die sich an der Luft rot färben. Das Reaktionsprod. stellt schließlich der Hauptsache nach ein klares, schwach gefärbtes Öl dar, während am Boden des Gefäßes eine geringe Menge einer wss. Fl. abgeschieden ist. Das Öl zeigt nun die Eigenschaft, daß es, mit W. zusammengebracht, sofort zu *Campher* erstarrt. Diese Eigenschaft der beiden Borneole läßt sich leicht zur technischen Herst. von Campher verwerten, da er hierbei in guter Ausbeute rein und ohne Nebenprod. gewonnen wird. Der Verbrauch von gasförmiger salpetriger S. ist bei dem Verf. verhältnismäßig gering, denn die entweichenden Gase oxydieren sich beim Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft wieder und können dann von neuem dem gleichen Zweck dienen. Reines Stickoxyd wirkt nicht auf die Borneole, wohl aber, wenn es mit Luft oder Sauerstoff vermischt wird. Statt des festen Borneols oder Isoborneols kann man bei dem neuen Oxydationsverf. auch ihre Lsgg. in einem geeigneten Medium, wie Chlf., Lg. oder Ä. zur Verwendung bringen.

Kl. 12o. Nr. 182217 vom 1/12. 1905. [21/3. 1907].

Arnold Reissert, Marburg a. L., *Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol.* Wenn man o-Nitrotoluol bei Ggw. von *Quecksilberoxyd* mit den Lsgg. fixer Alkalien oder ihrer Carbonate oder der Erdalkalien erhitzt, entsteht ein quecksilberhaltiges Prod., welches in der alkal. Reaktionsfl. gel. bleibt. Die Verb. enthält keine Carboxylgruppe; denn wenn man sie durch Salzsäure aus der Lsg. ausfällt, den Nd. wieder in sehr verd. Natronlauge löst und nun Kohlensäure in diese Lsg. einleitet, so fällt die Verb. vollständig wieder aus. Daß der Körper auch keine Aminogruppe enthält, geht daraus hervor, daß seine alkal. Lsg. frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat äußerst leicht zu Eisenoxydhydrat oxydiert. Am wahrscheinlichsten ist es daher, daß die Nitrogruppe intakt geblieben ist, während ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch den Rest HgOH oder zwei Wasserstoffatome durch Hg ersetzt sind. Die Rk. verläuft am glattesten bei Anwendung sehr verd. Alkalilsgg., aber nicht ohne Zusatz alkal. Agenzien; denn wenn man eine Lsg. oder Suspension von o-Nitrotoluol mit Quecksilberoxyd allein erhitzt, so

tritt auch nach längerem Kochen keine sichtbare Rk. ein, setzt man aber eine Alkali-, Alkalicarbonat- oder Erdalkalilsg. zu, so findet nach mehrstündigem Kochen eine Verfärbung des Quecksilberoxyds nach Bräunlichgelb u. eine Gelbfärbung der Lsg. statt. Zuweilen beobachtet man auch Abscheidung kleiner Mengen von Quecksilber. Die beim Ansäuern entstehenden Ndd. stellen sehr voluminöse, gelbliche MM. dar, welche sich äußerlich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Ihre nähere Unters. ergab indessen, daß sie den Rest derjenigen S. enthalten, mit welcher die Fällung vorgenommen wurde, so daß also durch verschiedene SS. verschiedene Verbb. des ursprünglichen l. Reaktionsprod., dessen Abscheidung für sich bisher nicht gelungen ist, erhalten werden. Die durch Umlösen in sehr verd. Ammoniak und Fällen mit h. Salzsäure gereinigte Salzsäureverb. krystallisiert in fast farblosen Nädelchen, F. 145—146°; ll. in Aceton u. Bzl., l. in A., swl. in Ä. u. wl. in h. W. Die Verb. soll zur Darst. von Farbstoffen u. Arzneimitteln Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 182218 vom 13/3. 1906. [21/3. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 182217 vom 1/12. 1905; vorstehend.)

Arnold Reissert, Marburg a. L., *Verfahren zur Darstellung einer Diquecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol.* Die Abänderung des durch Pat. 182217 geschützten Verf. zur Darst. einer *Quecksilberverb.* aus *o-Nitrotoluol* ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darst. einer *Diquecksilberverb.* des o-Nitrotoluols das Erhitzen des o-Nitrotoluols mit Quecksilberoxyd und alkal. Laugen so lange fortsetzt, bis der Nd. ein in Salzsäure unl. Reaktionsprod. enthält. Beim Digerieren des Rk.-Prod. mit 10%ig. Salzsäure in der Kälte wird das unveränderte Quecksilberoxyd gelöst u. die organische Quecksilberverb. in ein swl., hellgelbes Chlorid übergeführt. Aus letzterem gewinnt man durch Erhitzen mit sehr verd. Natronlauge wieder die freie Quecksilberverb. Um diese vollständig rein zu erhalten, digeriert man sie längere Zeit mit überschüssiger, kalter 10%ig. Essigsäure und erhält nach eventueller Filtration eine hellgelbe, klare Lsg., welche das Acetat der Verb. enthält. Wird diese Lsg. mit verd. Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst ein Nd. des hellgelben Acetats, welcher bei weiterem Alkalizusatz dunkler wird und allmählich in eine feinkrystallinische schwere, orangegelbe M. übergeht. Die so gereinigte Verb. verpufft bei raschem Erhitzen; im Capillarrohr erwärmt, zers. sie sich allmählich unter Dunkelfärbung oberhalb 220°, ohne zu schm.; sie ist ll. in verd. Essigsäure und in 20%ig. Salpetersäure, l. in verd. Schwefelsäure und unl. in Salzsäure.

Kl. 12o. Nr. 182558 vom 14/2. 1903. [3/4. 1907].

Wm. Wotherspoon, Paisley, Schottl., *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.* Das Verf. zur Darst. eines in k. W. nur spurenweise, beim Kochen mit W. aber ll. Prod., dessen Lsg. nach dem Erkalten klar und fl. bleibt, ist dadurch gekennzeichnet, daß trockne *Stärke* mit einer Monocarbonsäure, z. B. *Essigsäure*, unter Ausschluß von W. erhitzt wird.

Kl. 12p. Nr. 182559 vom 10/6. 1905. [18/3. 1906].

Paul Höring, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6 dioxypyrimidin.* Das Verf. zur Darst. von *3-Methyl-* und *1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* aus *Cyanacetyldimethylharnstoff* mittels alkal. Mittel ist dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Mittel derart schwach alkal. reagierende Alkalisalze in Ggw. von W. verwendet, daß das sich bildende Pyrimidinderivat als solches ohne Zusatz von S. sich abscheidet. Besonders geeignet erweist sich das *Natriumborat* und *Dinatriumphosphat*, auch das *Natriumacetat* ist verwendbar. Man setzt von den krystallisierten Salzen etwa die $^1/_2$—$1^1/_2$-fache Menge vom Gewicht des Harnstoffes zu. Bei Verwendung von Borax scheidet sich die schwer lösliche

cyclische Verb. in 1—22 Min. aus, bei Verwendung von Dinatriumphosphat geschieht dies nach 3—5 Min., während mit Natriumacetat $^1/_4$ Stde. und länger erhitzt werden muß. Bei Verwendung der Alkalisalze schwacher flüchtiger SS., z. B. Natriumsulfit, -nitrit, -carbonat und -bicarbonat, findet Ammoniakentw. statt, und die cyclische Verb. wird nur unrein und in schlechter Ausbeute abgeschieden.

Bibliographie.

Alessandri, P. E., Merceologia tecnica. Volume I: Materie prime greggie e semilavorate di uso commerciale ed industriale. Milano 1907. 12. XI e 530 pg. c. 142 tavole. Mark 5.

Böeseken, J., Ontwikkeling van enkele chemische Problemen. Groningen 1906. gr. 8. 29 pg. Mark 1.

Butterfield, W. J. A., Chemistry of Gas Manufacture. 24. edition. Volume I. London 1907. 8. 278 pg. with figures. cloth. Mark 7,80.

Fileti, M., Tavole di Analisi chimica qualitativa. 11. edizione. Torino 1907. 8. 88 pg. c. 14 tavole. Mark 3.

Corbin, H. E., and **Stewart, A. M.**, Handbook of Physics and Chemistry. 3. edition. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 6,70.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Unter Mitwirkung von R. Abel, T. Escherich, A. Hansen, E. Metschnikoff u. a., nebst mikrophotographischem Atlas, zusammengestellt von E. Zettnow, herausgegeben von **W. Kolbe** u. **A. Wassermann**. Ergänzungsband I. Heft 2. Jena 1907. gr. 8. SS. III u. 385—701 mit 5 Tafeln (2 koloriert) u. 40 teilweise farbige Figuren. Mark 13. Ergänzungsband I, jetzt vollständig, 707 SS. mit 12 Tafeln (8 kolor.) und 67 teilweise farbige Fig. Mark 28. — Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. 4 Bände. 1902—1904. 1045, 951, 941 u. 1354 SS. mit 4 Tafeln (3 kolor.), zahlreichen, zum Teil farbigen Fig. u. Atlas von 12 Tafeln in-4. Mark 112.

Meade, R. K., Portland Cement. Easton, Pa. 1906. 8. 385 pg. cloth. Mark 17,50.

Meyer, T., Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure. Halle 1907. gr. 8. mit 23 Figuren. Mark 3,40.

Neumann, B., Elektrometallurgie des Eisens. Halle 1907. gr. 8. mit 89 Figuren. Mark 7.

Pollacci, E., Corso di Chimica medico-farmaceutica e fisiologica. 2. edizione, rinnovata. Parte inorganica. Torino 1907. in-8. gr. XVII e 1185 pg. Mark 16.

Sage, M., La science et les travaux de la Ménagère. 3. édition. Paris 1907. 12. VIII et 504 pg. av. figures.

Schlötter, M., Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Halle 1907. gr. 8. mit 18 Figuren. Mark 2,10.

Tammann, G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Beitrag zur Theorie homogener Systeme. Hamburg 1907. 8. VII und 184 SS. mit 28 Figuren. Mark 9.

Weber, H., Die Kohlenglühfäden für elektrische Glühlampen, ihre Herstellung, Prüfung u. Berechnung. Hannover 1907. 8. VIII u. 176 SS. mit 102 Figuren. Mark 5,60.

Wright, F. B., Practical Handbook on the Distillation of Alcohol from Farm Products, etc. London 1907. 8. 202 pg. with figures. cloth. Mark 4,80.

Schluß der Redaktion: den 8. April 1907.

Maschinenfabrik Grevenbroich

vormals Langen & Hundhausen

Grevenbroich (Rheinprovinz).

Kristallisations-Verfahren und Apparate.

Patente Dr. Bock.

Mit dem besten Erfolge eingeführt in vielen Fabriken für organische und anorganische Produkte.

Kollergänge, Trommelmühlen, Mahlgänge, Schleudermühlen, Walzwerke, Mischapparate, Sichtmaschinen, Packmaschinen.

Elevatoren, Transportschnecken, Steinbrecher, Kugelfallmühlen mit Sieb,

Sieblose Kugelfallmühlen mit Windsichter.

Vollständige Anlagen jeder Art für

Hartzerkleinerung

insbesondere für

Farben- und chemische Fabriken.

Kirberg & Hüls, Hilden 3 (Rhld.)

Maschinenfabrik und Eisengießerei. Gegr. 1840.

Vakuum-Verdampfapparate.
Schnellzirkulations-Verdampfer, Patent Jürgens.
Extraktionsapparate.
Wärmeaustauschapparate, D. R. P.
Destillationsapparate.
Autoklaven, Trockenapparate.

Kondensatoren, Luftpumpen.
Kompressoren, Laugen- und Wasserpumpen.
Filterpressen, Zentrifugen.
Komplette Einrichtungen.

Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei
vorm. Hornung & Rabe, **Sangerhausen.**

Schwefelsäure-
Salzsäure-
Salpetersäure-

Anlagen baut in rationeller Konstruktion

G. Krueger, Biebrich a. Rh.

Technisches Bureau für die chemische Industrie.

Dunn Brothers & Co.,

Northern Assurance Buildings, Albert Square,

Manchester.

Telegramm-Adresse: „Dunns, Manchester".

Chemikalien und Mineralien.

Spezialitäten. **Ammoniak- und Teer-Produkte.**

Kryst. Karbolsäure, Kresol, Naphthalin, Benzol, Toluol, Solvent-Naphtha, Pyridinbasen, Kreosot, Teer, Pech etc.

Pfeiffers Hartmühle.

Sieblose Kugelmühle mit Windseparation.

Vollkommenste Zerkleinerungsmaschine für chemische Produkte, Farben, Erze, Kohlen, Kalk, Knochenkohle, Phosphate, Zement etc.

Über 110 Anlagen in den ersten 3 Jahren.

Gebr. Pfeiffer, Kaiserslautern 56.

Muth-Schmidt,

G. m. b. H.,

Maschinenfabrik für Gurtförderer und Transportanlagen,

Berlin,

Hafenplatz 4.

Transporte von Massengütern für die gesamte chemische Industrie.

E. Leinhaas, A.-G.,

Freiberg, Sa.

Leistungsfähigste Bezugsquelle für:

Destillier-, Rektifizier-, Extraktions-, Vakuum-, Verdampf-Apparate

in Kupfer und Eisen.

Kühler, Vorwärmer, Kondensatoren.

Farbwerk Rhenus m. b. H.,

Köln-Ehrenfeld.

Casseler Braun,

Stücke, gemahlen, in Teig.

Nussbeize (Saftbraun).

F. e. G. Salzkotten

liefert prompt

Explosionssichere Gefässe

für

feuergefährliche Flüssigkeiten, wie Benzin, Spiritus etc.

Fabrik explosionssicherer Gefässe, G. m. b. H.,

Salzkotten i. W. 88.

C. H. Boehringer Sohn,

chem. Fabrik

empfiehlt als Spezialitäten:

Weinsäure, Milchsäure und deren Salze,

für technische und pharmazeutische Zwecke.

Alkaloide: Cocain, Morphium, Codein

und deren Salze.

Nieder-Ingelheim a. Rh.

Transport-Anlagen aller Art,

Transport-Schnecken und -Spiralen, Elevatoren, Schaukel-Elevatoren, Kratz- und Schaufelwerke, Transporteure für alle Materialien, Kisten, Säcke etc., Förderrinnen, Aufzüge.

Kessel-Beschickungs- u. Verlade-Anlagen.

liefert

Heinrich Schirm, Maschinen-Fabrik, Leipzig-Plagwitz.

Süßstoff Marke „Hermes"

Aktien-Gesellschaft „Hermes" Zürich, Schweiz.

Bahnhofstraße 69 II.

Telegramme: **Hermag, Zürich.**

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Fabriken in: Höchst a. M., Gersthofen, Moskau, Creil (Frankreich).

Synth. Indigo, Alizarin-, Anilin-, Azo-, Resorcin-, Naphthalin-Farbstoffe. — Chemisch reine und chemisch-technische :: :: Produkte; Natrium- und Kaliumsulfite, Säuren :: ::

Kaust. Soda in Schuppen.

Pharmazeutische u. photographische Präparate.

Flüssiges Chlor

liefert

Deutsche Solvay-Werke Act.-Ges., Bernburg.

Flüssiges Chlor

liefert

Salzbergwerk Neustassfurt, Stassfurt.

Vorteilhafte Bezugsquelle für

Natrium-,
Ammonium- und Kalium-Persulfat

in höchster Reinheit und Haltbarkeit.

Oscar Neher & Co., Mels (Schweiz).

Wasserfreie flüssige schweflige Säure SO_2 (100%)

liefert

Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie vorm. Wilhelm Grillo,
Hamborn (Rheinland).

Antimon-

Crudum ...
Regulus ...
Erz ....
Oxyd ......
Rückstände

Offerten und Anfragen gefl. an

Louis Benzian, Hamburg.

Verbund-

Wasser-Destillierapparate

D. R.-Patent

ergeben

ca. 70% Betriebsersparnis.

Alleiniger Fabrikant

Fr. Neumann,

Kupferschmiederei und Armaturenfabrik,

BERLIN N. 4, Chausseestrasse 112.

Zerkleinerungs-Maschinen,

als

Kugelmühlen, Schlagmühlen,
Brech- und Mahlwalzwerke,
Soda- und Knochenbrecher,
Desintegratoren.

Komplette Mahl-, Sieb- und Separations-Anlagen
für alle Materialien liefert

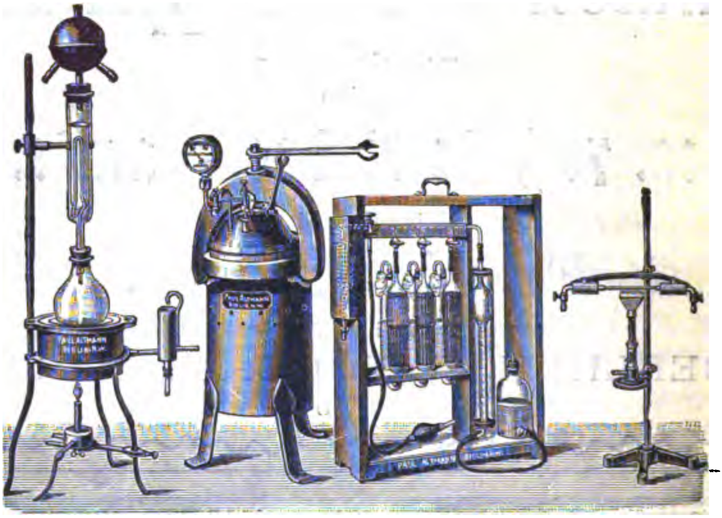
Heinrich Schirm, Maschinen-Fabrik,
Leipzig-Plagwitz I.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

„Chemisches Zentralblatt"

komplette Serien sowie einzelne Bände **sucht stets zu kaufen**

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen. Anfragen werden prompt beantwortet. [159]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen	Eis- u. Kühlmaschinen	Kesselschmiede-Arbeiten	Vakuum-Apparate
Dampfüberhitzer	Extraktions-Apparate	Kompressoren	Vakuum-Trockenschränke u.-Trockenapparate
Dampfkessel	Filterpressen	Luftpumpen	Vorwärmer
Destillierblasen	Gas-Kompress u. -Verflüssigungspumpen	Membranpumpen	Wasserreinigungen
Duplexpumpen	Hydraulische Pressen	Pumpen aller Art	Wasserhaltungen usw.
Eisenguss aller Art.	Hydraul. Pumpwerke	Rührwerksapparate	

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 88 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung **Julius Springer,** Berlin N., betr. Biochemische Zeitschrift.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 18. S. 1297—1372.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I. 1. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Mastbaum (H.), Aufschließkolben für stoßende Substanzen 1297.
Kržižan (R.), Analyt. Verwend. von Nickeltiegeln; Nickelruß 1297.
Kobe (H.) & Co., Energiekühler 1297.
Gebhard (N. L.), App. zur Behandlung einer Fl. beim Siedepunkt mit Gasen 1297.
Docters Van Leeuwen (J.), Extraktionsapp. 1298.
Haagn (E.), Quarzglas-Widerstandsthermometer bis 900° 1298.
Reiff (H. J.), Kompressionsvakuummeter 1298.
Ubbelohde (L.), Abgekürztes Vakuummeter mit wiederherstellbarer Leere 1298.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wald (F.), Atomgewichte 1298.
Lehmann (O.), Van der Waalssche Formel und Kontinuität der Aggregatzustände 1299.
Battelli (A.) und Stefanini (A.), Osmot. Druck und Oberflächenspannung 1299.
Duclaux (J.), Kolloidale Substanzen 1300.
Coppadoro (A.), Elektrolyt. Anwend. von Wechselströmen 1302.
Block (W.), Best. des inneren Widerstandes stromliefernder Elemente 1303.
Colley (A.), Anwend. der Methode der elektr. Wellen in Drähten zur Unters. der Dispersion im elektr. Spektrum von Fll.; Messung elektr. Refraktionskoeff. 1303.
Senter (G.), Elektrolyse von verd. Lsgg. von SS. und Alkalien bei niedrigen Spannungen: Auflösung von Pt an der Anode 1304.
v. Szyszkowski (B.), Neutralsalzwrkg. 1304.
Bragg (W. H.), Ionisation von Gasen durch die α-Partikeln des Ra 1305.
Bose (E.), Thermodynamik des Entstehens inhomogener Gemische 1305.
Bredig (G.), Katalyse 1305.

Anorganische Chemie.

Weinberg (B.), Innere Reibung d. Eises 1305.
Hill (J. R.), Entzündungspunkt des S 1305.
v. Bartal (A.), Beständigkeit der Verbb. von Se und S 1306.
Brunner (E.), Kathod. und anod. Strom-

spannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlsgg. 1306.
Thomlinson (J. C.), Thermales Verh. des P in seinen Verbb. 1306.
Pickering (S. U.), Arsenate des Pb u. Ca 1306.
Kirkby (P. J.), Elektr. Entlad. in verd. H und O 1307.
Weil (H.), Einw. von CO_2 auf Alkalisalze 1307.
Raikow (P. N.), Einw. von CO_2 auf Alkalisalze 1307.
Bernini (A.), Spez. Wärme des Ca u. Li 1307.
Weyberg (Z.), Bisphenoidisch - tetragonale Krystalle 1308.
Holmberg (O.), Darst. von reinem Neodymoxyd; Trennung seltener Erden 1308.
Meerburg (P. A.), Hydrogel von Cr_2O_3, CrO_3 1308.
Spitalsky (E.), Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze 1308.
Rosati (A.), Thoriumseleniatoctohydrat 1309.
Kelvin (L.), Erklärung der Radioaktivität 1310.
Mazzucchelli (A.) und Barbero (C.), Elektrolyt. Potentiale v. Peroxyden 1310.
Stoffel (A.), Binäre u. ternäre Legierungen von Sn, Pb, Bi u. Cd 1310.
Petrenko (G. J.), Legierungen des Ag mit Pb und Sn 1311. — Legierungen des Ag mit Fe, Ni und Co 1312.

Organische Chemie.

Henry (L.), Identität der vier Wirkungseinheiten des C 1312.
Hinrichs (G.), Schmelz- und Siedepunkte der aliphat. und aromat. K-W-Stoffe 1312.
Muset (J.), Sekundäre Alkohole in C_7 und in C_8 1313.
Henry (L.), Darst. des Äthylenglykols etc. 1314.
Peters (W.), Rkk. bei tiefer Temp.; Sulfide und Carbaminate 1314.
Samec (M.), Trimethylacetaldehyd 1314.
Jungfleisch (E.) u. Godchot (M.), Lactylmilchsäureäthylester 1315.
Fischer (E.) u. Raske (K.), Gegenseit. Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure und Asparaginsäure 1315.
Kiliani (H.) u. Matthes (O.), α,γ-Dioxyglutarsäuren 1316.
Bergell (P.), Verbb. von Aminosäuren und NH_3 1317.
Fischer (E.) u. Jacobs (W. A.), Optisch-aktive Formen des Serins, Isoserins und der Diaminopropionsäure 1318.
Euler (H.), Fermentative Spaltung von Dipeptiden 1319.
Landini (G.), Einfluß des Formaldehyds auf die Drehung der Glucose; Multirotation 1320.
Neuberg (C.), Abbau der Raffinose zu Rohrzucker und d-Galaktose 1320.
Neuberg (C.) u. Marx (F.), Nachweis kleiner Mengen von Raffinose 1321. — Redukt. in der Zuckerreihe mit Ca 1321.
Mascarelli (L.) u. Martinelli (M.), Kryoskop. Verh. der in Ameisensäure gelösten Jododerivate 1322.
Madsen (E. H.), Kondens. von Aldehyden mit Phenolcarbonsäure 1322.
Kailan (A.), Veresterung der Monooxybenzoesäuren durch alkohol. HCl 1323.
Pollak (J.) u. Goldstein (J.), Alkylwanderung 1324.
Hartley (W. N.) u. Hedley (E. P.), Absorptionsspektren der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, des Phthalsäureanhydrids und Phthalimids 1324. — Absorptionsspektren der Benzoesäure, der Benzoate und des Benzamids 1324.
Mohr (E.) u. Köhler (F.), Acetylierung der Anthranoylanthranilsäure 1325.
Knöpfer (G.), Chinasäure 1325.
Semmler (F. W.), Bicyclische und tricyclische Terpene; Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole 1325.
Semmler (F. W.) u. Bode (K.), Santalol 1327.
Pickard (R. H.) u. Littlebury (W. O.), Arylester und Amide der l-Menthylcarbaminsäure 1330.
Tschirch (A.) u. Wolff (M.), Abietinsäure im Harzöl 1331.
Grimal (É.), Phenyläthylalkohol in dem ätherischen Öl der Nadeln der algerischen Aleppokiefer 1331.
Haensel (H.), Ätherische Öle 1332.
Sidgwick (N. V.) u. Moore (T. S.), Dynamik der Tautomerie. Brillantgrün 1332.
Angeli (A.) u. Marino (L.), Santoninsäure 1333.
Telle (H.), Kamala und Rottlerin 1333.
v. Fürth (O.), Rkk. des Hämatins 1333.
Kohn (M.), Derivate des Diacetonalkamins 1334.
Stoermer (R.) u. Martinsen (O.), Phosphortribromid als Reduktionsmittel; Umwandl. von Pyrazolonen in Pyrazole 1335.
Guild (E. J.), Löslichkeit und F. von Morphin 1337.
Thorpe (J. F.), Rk. v. Farbstoffen der Oxazinreihe 1337.

Physiologische Chemie.

Kunz-Krause (H.) u. Richter (R.), Cyclogallipharate; Verh. der Cyclogallipharsäure zu $FeCl_3$ 1338.
Wolff (J.) u. Fernbach (A.), Widerstand der natürl. Stärke und der künstl. Amylose gegen Gerstenauszug 1339.
Weichardt (W.) u. Stadlinger (H.), Opiumtoxine 1339.
Laurent (J.), Nachweis der Saccharose und der Glucoside in Loganiaceen 1339.
Euler (A. u. H.), Fermentrkk. im Preßsaft fettreicher Keimlinge 1339.
Jodlbauer (A.), Einfluß des O bei der Schädigung der Fermente durch Wärme 1340. — Lichtwirkung auf Invertin 1340.
Kikkōji (T.), Nucleinsäure spaltendes Ferment in Cortinellus edodes 1340.
Boekhout (F. W. J.) u. Ott de Vries (J. J.), Selbsterhitzung des Heues 1340.

Perotti (R.), Physiolog. Verh. des Dicyandiamides 1341.
Charabot (E.) u. Laloue (G.), Verteilung der Terpenverbb. unter den Organen einer ausdauernden Pflanze 1341.
Pflüger (E.), Freier Zustand des Zuckers im Blute 1341.
Barratt (J. O. W.), Reaktionsgeschwind. zwischen Opsonin und der roten Blutzelle 1341.
Fleischmann (P.) u. Michaelis (L.), Präcipitinrk. 1341.
Gulewitsch (W.), Ignotin u. Carnosin 1342.
Przibram (H.), Heuschreckengrün kein Chlorophyll 1342.
Schouten (S. L.), Methode und App. für Enzymunters. 1342.
v. d. Velden (R.), Katalase der Frauenmilch 1342.
Loevenhart (A. S.) u. Souder (C. G.), Einfluß der Galle auf die Hydrolyse von Estern durch Pankreassaft 1342.
Loevenhart (A. S.), An der Hydrolyse v. Estern sich beteiligende tierische Enzyme 1343.
Grimmer (W.), Eiweißverdauung 1343.
Rothe (W.), Verdauungsversuche an pflanzlichen Nahrungsmitteln 1343.
Porges (O.) und Pribram (E.), Respiratorischer Stoffwechsel 1343.
Abderhalden (E.) u. Oppler (B.), Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes 1344.
Loewy (A.), Störung des Eiweißabbaues durch HCN 1345.
Pewsner (M.), Einfluß von Bitterwässern auf die Magen- und Pankreassaftsekretion 1345.
Hausmann (W.) und Kolmer (W.), Einw. kolloidaler Gifte auf Paramäcien 1345.
Hanriot (M.), Wrkg. des Tephrosins 1345.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ehrlich (F.), Bedingungen der Fuselölbildung und ihr Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe 1346.
Löhnis (F.), Milchsäurebakterien 1346.

Mineralogische und geologische Chemie.

Sommerfeldt (E.), Periklas 1347.
Zambonini (F.), Strüverit 1347.
Glasser (E.), Neponit, ein Nickelmagnesiumsilicat 1347.
Cornu (F.), Angreifbarkeit der Flächen von Apophyllitkrystallen durch HCl 1348.
Blanc (G. A.), Radioaktive Stoffe in der Erde und Atmosphäre 1348.
Lacroix (A.), Metavoltitlagerstätten 1348.
Rimann (E.), Calcitführender Granit 1348.
Vogt (J. H. L.), Magmatische Ausscheid. von Eisenerz im Granit 1348.
Carles (P.), Fluor in Mineralwässern 1349.
Schmidt (A.), Radioaktivität von Süßwasserquellen des Taunus 1349.
Scarpa (O.), Radioaktivität der Vesuvlaven 1349.

Analytische Chemie.

Clerici (E.), Fll. zur Trennung v. Mineralien 1349.
Gram (J.), Best. v. mineral. Verunreinigungen in Futtermehlen mittels CCl_4 1350.
Negreanu (J.), Elektr. Widerstandskraft zur Unterscheid. von Trinkwässern 1350.
Noyes (A. A.) u. Bray (W. C.), Qualitative Analyse 1350.
Rupp (E.) und Mielck (J.), Best. superoxydischer Verbb. mit Alkalihypojodit 1352.
Aronstein (L.), Nachweis von wenig weißem P neben viel Phosphorsesquisulfür 1353.
Davidsohn (J.) und Weber (G.), Best. des freien und kohlensauren Alkalis in der Seife 1353.
Kopecky (F. K.), Basizität der Chrombrühen 1354.
Appelius (W.) und Schall (R.), Best. der Basizität von Chrombrühen und Chromextrakten 1354.
v. Knorre (G.), Manganbest. bei Anwesenheit von Wolfram 1354.
Feder (E.), Quecksilberlsg. als Reagens auf Aldehyde bes. Formaldehyd 1355.
Farnsteiner (K.), Best. des wahren Alkalitätswertes der Aschen 1355.
Marcusson (J.) und Schlüter (H.), Best. von Paraffin in Ozokerit u. Ceresin 1356.
Simmons (W. H.), Linaloeöl 1356.
Neumann (O.), Wasserbest. in Gerste und Malz mit verschied. Trockenschränken 1357.
Wenglein (O.), Durch Polarisation erhaltener Stärkewert und Eiweiß- und Extraktgehalt der Gerste 1357.
Carlinfanti (E.) und Pierandrei (G.), Milchanalyse 1357.
Primavera (A.), Best. von Frauenmilchbutter 1357.
Bettges (W.), Nachweis von Sarcinen 1358.
Vetere (V.), Nachweis von Farbstoffen in Teigwaren mit CCl_4 1359.
Dott (D. B.), Opiumprobe 1359.
Earp (R. A.), Gerbstoffbest. 1359.
Procter (H. R.), Gerbstoffbest. 1359.

Technische Chemie.

Welwart, Eisenfreies W. in der Textilindustrie 1359.
Ost (H.), Ammoniaksodaprozeß 1359.
Bauer (E.), Anlaufen des Glases 1360.
Auger (V.), B. des kupferhaltigen Avanturinglases 1360.
Le Chatelier (H.), Archäologisch-keramische Unterss. 1360.
Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Dest. der gerösteten Zinkblende; Brennen des Galmeis 1362. — Flugstaub u. Ofenbruch im Bleihüttenbetriebe 1362.
Saito (K.) und Matsuda, Mikrobiologische Studien über die Herst. des Batatenbranntweins 1362.
Schidrowitz (Ph.) u. Kaye (F.), Zus. von Kautschuken 1363.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von p-Aminobenzoesäurealkaminestern 1363*. 1365*.

Wedekind (R.) & Co., Darst. eines Chloradditionsprod. der Anthraflavinsäure 1366*.

Imbert (G.) u. Consortium für elektrochemische Industrie, Darst. von Acetylentriphenyltriamin 1366*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Azofarbstoffe 1367*.

Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Substantive schwarze Polyazofarbstoffe 1367*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Orangefarbener Monoazofarbstoff 1368*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., o-Oxyazofarbstoffe aus 1,5-Aminonaphthol 1368*. — Grüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe 1368*.

Ris (Ch.), Violette bis blaue schwefelhaltige Farbstoffe aus Indophenolen 1369*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Blauer Schwefelfarbstoff 1369*. — Rotvioletter Schwefelfarbstoff 1370*. — Violette Schwefelfarbstoffe 1370*.

Cassella (L.) & Co., Gelbe Sulfinfarbstoffe 1371*.

Gerland (B. W.), Darst. v. löslichem Indigo (Indigodisulfosäure) 1371*.

Wachendorf (F.), Darst. von Hartmattlacken 1371*.

Bibliographie 1371.

Namenregister.

Abderhalden, E. 1344.
Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1368.
Angeli, A. 1333.
Appelius, W. 1354.
Aronstein, L. 1353.
Auger, V. 1360.
Barbero, C. 1310.
Barratt, J. O. W. 1341.
von Bartal, A. 1306.
Battelli, A. 1299.
Bauer, E. 1360.
Bergell, P. 1317.
Bernini, A. 1307.
Bettges, W. 1358.
Blanc, G. A. 1348.
Block, W. 1303.
Bode, K. 1327.
Boekhout, F. W. J. 1340.
Bose, E. 1305.
Bragg, W. H. 1305.
Bray, W. C. 1350.
Bredig, G. 1305.
Brunner, E. 1306.
Carles, P. 1349.
Carlinfanti, E. 1357.
Cassella, L. & Co. 1371.
Charabot, E. 1341.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 1367.
Clerici, E. 1349.
Colley, A. 1303.
Consortium f. elektrochemische Industrie 1366.
Coppadoro, A. 1302.
Cornu, F. 1348.
Davidsohn, J. 1353.
Docters Van Leeuwen, J. 1298.
Doelts, F. O. 1362.
Dott, D. B. 1359.
Duclaux, J. 1300.
Earp, R. A. 1359.
Ehrlich, F. 1346.
Euler, A. 1339.
Euler, H. 1319. 1339.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1367. 1368.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1363. 1365. 1369. 1370.
Farnsteiner, K. 1355.
Feder, E. 1355.
Fernbach, A. 1339.
Fischer, E. 1315. 1318.
Fleischmann, P. 1341.
von Fürth, O. 1333.
Gebhard, N. L. 1297.
Gerland, B. W. 1371.
Glasser, E. 1347.
Godchot, M. 1315.
Goldstein, J. 1324.
Gram, J. 1350.
Graumann, C. A. 1362.
Grimal, É. 1331.
Grimmer, W. 1343.
Guild, E. J. 1337.
Gulewitsch, W. 1342.
Haagn, E. 1298.
Haensel, H. 1332.
Hanriot, M. 1345.
Hartley, W. N. 1324.
Hausmann, W. 1345.
Hedley, E. P. 1324.
Henry, L. 1312. 1314.
Hill, J. R. 1305.
Hinrichs, G. 1312.
Holmberg, O. 1308.
Imbert, G. 1366.
Jacobs, W. A. 1318.
Jodlbauer, A. 1340.
Jungfleisch, E. 1315.
Kailan, A. 1323.
Kaye, F. 1363.
Kelvin, L. 1310.
Kikkōji, T. 1340.
Kiliani, H. 1316.
Kirkby, P. J. 1307.
Knöpfer, G. 1325.
v. Knorre, G. 1354.
Kobe, H. & Co. 1297.
Köhler, F. 1325.
Kohn, M. 1334.
Kolmer, W. 1345.
Kopecky, F. K. 1354.
Křížan, R. 1297.
Kuns-Krause, H. 1338.
Lacroix, A. 1348.
Laloue, G. 1341.
Landini, G. 1320.
Laurent, J. 1339.
Le Chatelier, H. 1360.
Lehmann, O. 1299.
Littlebury, W. O. 1330. 1343.
Löhnis, F. 1346.
Loevenhart, A. S. 1342.
Loewy, A. 1345.
Madsen, E. H. 1322.
Marcusson, J. 1356.
Marino, L. 1333.
Martinelli, M. 1322.
Martinsen, O. 1335.
Marx, F. 1321.
Mascarelli, L. 1322.
Mastbaum, H. 1297.
Matthes, O. 1316.
Matzuda 1363.
Mazzucchelli, A. 1310.
Meerburg, P. A. 1308.
Michaelis 1335.
Michaelis, L. 1341.
Mielck, J. 1352.
Mohr, E. 1325.
Moore, T. S. 1332.
Muset, J. 1313.
Negreanu, J. 1350.
Neuberg, C. 1320. 1321.
Neumann, O. 1357.
Noyes, A. A. 1350.
Oppler, B. 1344.
Ost, H. 1359.
Ott de Vries, J. J. 1340.
Perotti, R. 1341.
Peters, W. 1314.
Petrenko, G. J. 1311. 1312.
Pewsner, M. 1345.
Pflüger, E. 1341.
Pickard, R. H. 1330.
Pickering, S. U. 1306.
Pierandrei, G. 1357.
Pollak, J. 1324.
Porges, O. 1343.
Pribram, E. 1343.
Primavera, A. 1357.
Procter, H. R. 1359.
Prsibram, H. 1342.
Raikow, P. N. 1307.
Raske, K. 1315.
Reiff, H. J. 1298.
Richter, R. 1338.
Rimann, E. 1348.
Ris, Ch. 1369.
Rosati, A. 1309.
Rothe, W. 1343.
Rupp, E. 1352.
Saito, K. 1362.
Samec, M. 1314.
Scarpa, O. 1349.
Schall, R. 1354.
Schidrowitz, Ph. 1363.

Schlüter, H. 1356.
Schmidt, A. 1349.
Schouten, S. L. 1342.
Semmler, F. W. 1325. 1327.
Senter, G. 1304.
Simmons, W. H. 1356.
Sommerfeldt, E. 1347.
Souder, C. G. 1342.
Spitalsky, E. 1308.
Sidgwick, N. V. 1332.
Stadlinger, H. 1339.
Stefanini, A. 1299.
Stoermer, R. 1335.
Stoffel, A. 1310.
Strassmann, P. 1335.
von Szyszkowski, B. 1304.
Telle, H. 1333.
Thomlinson, J. C. 1306.
Thorpe, J. F. 1337.
Tschirch, A. 1331.
Ubbelohde, L. 1298.
v. d. Velden, R. 1342.
Vetere, V. 1359.
Vogt, J. H. L. 1348.
Wachendorf, F. 1371.
Wald, F. 1298.
Weber, G. 1353.
Wedekind, R. & Co. 1366.
Weichardt, W. 1339.
Weil, H. 1307.
Weinberg, B. 1305.
Welwart 1359.
Wenglein, O. 1357.
Weyberg, Z. 1308.
Wolff, J. 1338.
Wolff, M. 1331.
Zambonini, F. 1347.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse

18. April 1907.

12k. P. 18988. **Ferrocyanverbindungen**, Verfahren zur Gewinnung löslicher — aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm oder anderen Ferrocyaneisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk. Camille Petri, Straßburg i. E. 1/10. 1906.

12o. K. 30086. **3-Oxy(1)thienaphthen**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 28/7. 1906.

12o. V. 6574. **Borsäureborneolester**, Verfahren zur Herstellung von —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 19/5. 1906.

12o. W. 25218. **Organische Chlorverbindungen**, Verfahren zur Umsetzung — mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumverbindungen. Dr. Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr. 15/2. 1906.

12q. F. 21578. **Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe**, Verfahren um — in Wasser löslich zu machen. Dr. Albert Friedlaender, Berlin-Halensee. 31/3. 1906.

12q. F. 22153. **Anthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der —; Zus. z. Anm. F. 21823. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/8. 1906.

12q. F. 22154. **Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 21822. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/8. 1906.

16. R. 23503. **Kieselfluornatrium**, Verfahren zur Herstellung von — unter gleichzeitiger Gewinnung von wertvollen Düngemitteln. Rütgerswerke, Akt.-Ges., Berlin. 1/11. 1906.

22a. S. 22683. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —, welche den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten. Dr. N. Sulzberger, Berlin. 24/4. 1906.

22d. C. 14117. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh. 5/12. 1905.

23c. S. 21783. **Emulsionen**, Verfahren zur Darstellung wäßriger, konsistenter oder flüssiger, in der Kälte oder Siedehitze beständiger — aus Fettstoffen aller Art. Karl Siemsen, Hemelingen. 14/10. 1905.

80b. Sch. 25877. **Wasserglas und Hochofenschlacke**, Verfahren zur Herstellung abbindefähiger Massen aus —. Dr. Ing. W. Schleuning, Groß-Lichterfelde. 26/6. 1906.

Klasse:

22. April 1907.

8m. F. 22281. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren, Baumwolle in halbwollenen Waren mit — zu färben. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/9. 1906.

8u. F. 22167. **Hydrosulfite und Sulfoxylate**, Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 24/8. 1906.

12i. B. 42849. **Stickstoffsauerstoffverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —. Oscar Bender, Neu-Babelsberg b. Berlin. 17/4. 1906.

12i. L. 21002. **Schwefelsäure**, Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration von —. L. Stange, Aachen. 26/4. 1905.

12o. C. 14885. **Schweflige Säure und Zink**, Verfahren zur Herstellung von haltbaren Präparaten aus —. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 14/9. 1904.

12o. R. 23459. **Vanillin**, Verfahren zur Darstellung von — aus Guajakol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink. Dr. A. Roesler, Dornach i. E. 28/10. 1906.

12q. G. 23702. **Hydrosulfitpräparat**, Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, für Buntätzzwecke geeigneten —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 1/10. 1906.

18b. E. 9668. **Flusseisen und Flussstahl**, Verfahren zur Desoxydation von —. Elektrostahl Ges. m. b. H. Remscheid-Hasten. 10/12. 1903.

22e. G. 23001. **Rote Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus z. Anm. G. 22075. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 8/5. 1906.

23c. Sch. 26832. **Türkischrotölartige Produkte**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. A. Schmitz, Heerdt a. Rh. 20/12. 1906.

53i. Sch. 26781. **Manganverbindungen**, Verfahren zur Abscheidung von — aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung; Zus. z. Anm. 24578. Dr. Karl Schwickerath, Bonn a. Rh. 14/12. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLANDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,

Chemiker am Militärversuchsamte.

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß -8.

Preis 2 Mark.

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft.

Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen. Das vorliegende Heft bildet den ersten Teil der „Researches on Gun-cotton“ und ist im Original betitelt: „On the Manufacture and Composition of Gun-cotton“. Der zweite Teil, „On the Stability of Gun-cotton“, ist noch wichtiger und interessanter und wird in kurzer Zeit ebenfalls erscheinen.

Teil II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle — ist im Druck.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 18. 1. Mai.

Apparate.

Hugo Mastbaum, *Aufschließkolben für stoßende Substanzen*. Bei N-Bestst. nach KJELDAHL in Erden, organ. Düngern etc. tritt meistens, durch Anwesenheit von Sandkörnern ein heftiges Stoßen der Fl. auf. Um dies zu vermeiden, verwendet Vf. einen Kolben, an welchen in der Zone des unteren Drittels eine kleine Ausbuchtung (Kalotte) ausgeblasen ist. Beginnt das Stoßen, so läßt man die Sandkörner sich in der Ausstülpung sammeln, dreht den Kolben ein wenig um seine Achse, so daß man die Fl. möglichst klar erhält, und kocht die Aufschließung zu Ende. (Chem.-Ztg. **31**. 329. 27/3. Lissabon.) GRITZ.

R. Křížan, *Über die Verwendung von Nickeltiegeln in der analytischen Praxis nebst Bemerkungen über den sogenannten Nickelruß*. Als Ersatz des teuren Platins versuchte Vf. für Veraschungen Nickelgefäße zu verwenden, fand aber, daß dieselben beim Glühen über freier Flamme, auch wenn sie, wie es L'HÔTE (Ann. Chim. analyt. appl. **10**. 253; C. **1905**. II. 529) empfohlen, vorher in der Muffel oberflächlich oxydiert sind, ihr Gewicht ändern, erhitzt man sie aber weiter in der Muffel, so schwankt das Gewicht nur innerhalb einiger Zehntel mg. — Der beim Erhitzen von Nickelgefäßen über Flammen, welche nicht allzu stark ziehen, sich absetzende Ruß bestand nach Unterss. des Vfs. hauptsächlich aus etwa 90% C, etwa 1% H, 6,3% Ni, 0,5% S und 8% Asche, welch letztere viel NiO enthielt; offenbar war also neben Kohle auch Kohlenstoffnickel, Schwefelnickel u. Nickeloxydul vorhanden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 103—10. 30/3. [16/3.] Prag. K. K. allg. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) DITTRICH.

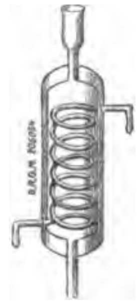


Fig. 47.

Hermann Kobe & Co., *Energiekühler*. Bei dem nebenstehend abgebildeten Kühler, Fig. 47, ist der sonst übliche innere glatte Kühlkörper durch das vielfach schlangenartig gewundene Rohr ersetzt. Der Kühler ist besonders für niedrig sd. Fll. zu empfehlen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 148.) BLOCH.

Norman Leslie Gebhard, *Ein einfacher Apparat, mit Rührer, zur Behandlung einer Flüssigkeit beim Siedepunkt mit zwei oder mehr Gasen*. Die zu behandelnde Fl. befindet sich in einem Erlenmeyerkolben. Der Flügelrührer läuft in einem Glasrohr, das von der Schnurscheibe bis fast zu den Flügeln herabreicht. Dies Rohr ist in der Nähe der Scheibe in ein weiteres, ebenfalls bis fast zu den Rührflügeln herabreichendes Glasrohr eingeschmolzen, welches mit Hilfe eines oben angeschmolzenen, seitlichen Rohransatzes zum Einleiten von Gasen dient. Durch den Stopfen des Erlenmeyerkolbens geht ein weites, kurzes Rohr, das über dem Stopfen einen seitlichen Ansatz zur Verbindung mit einem Rückflußkühler trägt. Dies

kurze, weite Rohr ist oben wiederum durch einen Stopfen verschlossen, und durch diesen Stopfen ist die vorher beschriebene Rühr- und Gaseinleitungsvorrichtung geführt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 34—35. 15/2.) Posner.

J. Docters Van Leeuwen, *Ein verbesserter Extraktionsapparat.* Um den von Berntrop (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 121; C. **1902**. I. 683) konstruierten Extraktionsapp. auch zum Abdestillieren des Lösungsmittels verwenden zu können, wird am zylindrischen Aufsatz ein seitliches Rohr angebracht, welches während der Extraktion durch einen Korkstopfen verschlossen wird. Ist dann bei hochgezogener Extraktionshülse die Extraktion beendet, so wird der Stopfen entfernt u. rasch ein anderer Kork eingesetzt, welcher ein Rohr mit einem halbkugelförmigen Ansatz trägt, das auf der anderen Seite mit einem weiten Reagensglas verbunden ist. Die von der Extraktionshülse fallenden Tropfen werden von dem Ansatz aufgefangen und fließen durch das Rohr in das Reagensglas. Der App. kann auch gebraucht werden, um den Zuckergehalt der Rüben mittels A. zu bestimmen; das Einsatzrohr dient dann zur Probeentnahme. (Chem.-Ztg. **31**. 350. 3/4. Amsterdam.) Franz.

E. Haagn, *Ein neues Quarzglas-Widerstandsthermometer für Temperaturen bis 900° in Verbindung mit Fernanzeiger, Registrierung und Signalisierung (Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M.).* Ein Pt-Draht wird unter Erwärmung auf eine ca. 2 mm starke Capillare aus Quarzglas aufgewickelt u. diese Capillare in eine gut passende Quarzglasröhre gesteckt. Beim Erweichen des Systems in Knallgasgebläse legt sich das äußere Rohr so dicht an den Draht an, daß dieser mit ihm innig verschmolzen ist und jeder Temperaturschwankung der Umgebung sofort folgt. Dadurch werden auch eine etwaige Dehnung u. Zerrung u. der Einfluß schädlicher Gase verhindert. Auf diese Weise ist eine genaue und stets reduzierbare Messung von Temperaturen von —100 bis +900° garantiert. Der Anzeigeapp. ist auf dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke aufgebaut; die Einzelheiten der Schaltung sind aus der der Abhandlung beigegebenen Skizze zu ersehen. Das Instrument ist für wissenschaftliche und technische Zwecke gleich gut brauchbar. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 565 bis 568. 5/4. [25/2.].) Sackur.

Hermann J. Reiff, *Eine neue und handliche Form des Kompressionsvakuummeters.* Der Vf. beschreibt ein kleines Mc Leod-Manometer, das auf einem Brett von 25 × 25 cm montiert und um einen metallischen Hahnkonus mit Ansatzrohr drehbar ist. Es ist sonst ganz aus Glas gefertigt, trägt einen Glashahn mit Quecksilberdichtung und mißt Drucke bis 0,01 mm sicher und ohne das Quecksilber zu verunreinigen. Bezüglich der näheren Einrichtung und Handhabung sei auf die Abbildungen des Originals verwiesen. Bezugsquelle: Arthur Pfeiffer-Wetzlar. (Physikal. Ztschr. **8**. 124—25. 15/2. [25/1.] Wetzlar.) W. A. Roth-Greifswald.

Leo Ubbelohde, *Abgekürztes Vakuummeter mit wiederherstellbarer Leere für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke.* (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 231—33. 8/2. 1907. [16/8. 1906.] — C. **1907**. I. 1085.) Bloch.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Wald, *Die einfachsten Atomgewichte.* Der Vf. nimmt Riedel (S. 603) in Schutz gegen Angriffe von H. Erdmann (S. 603). Konstante Fehler in den Atomgewichtswerten schädigen die Verfolgung von Änderungen im Rohmaterial, in Zwischenprodukten etc. nicht, wohl aber die gleichzeitige Benutzung mehrerer

Atomgewichtssysteme oder systemlos gewählte Zahlen. RIEDEL ist nicht für eine bestimmte Einheit eingetreten. (Chem.-Ztg. **31**. 206. 23/2. [16/2.] Kladno.)

W. A. ROTH-Greifswald.

O. Lehmann, *Über die Van der Waalssche Formel und die Kontinuität der Aggregatzustände. Erwiderung an K. Fuchs.* (Cf. S. 319.) Der Vf. hat (Ann. der Physik [4] **20**. 77; C. **1906**. II. 2) Tatsachen angeführt, die mit der Kontinuitätstheorie nicht im Einklang stehen, ist aber vielfach mißverstanden worden. Ein fester Körper hat Kohäsion und Verschiebungselastizität, ein flüssiger Körper nur noch Kohäsion und ein gasförmiger Körper auch diese nicht mehr. Daher kann man nicht von einem „flüssigen Gas" sprechen. Dagegen kann es nach dieser Definition flüssige und gasförmige Krystalle, die anisotrop sind u. unter Erhaltung der Anisotropie wachsen, sehr wohl geben, während der Erfahrung nach nur flüssige Krystalle vorkommen, da die Gase als Körper ohne Kohäsion auch keine Oberflächenspannung besitzen können. Die Existenz von Gastropfen ist eine Konsequenz aus der VAN DER WAALSschen Theorie. VAN DER WAALS nimmt also Gase mit Oberflächenspannung an. Ihm ist der Beweis der Identität von Gas- u. Fl.-Molekülen nicht gelungen. Der kontinuierliche Übergang von Gas in Fl. kann vielmehr nur durch gegenseitige Auflösung bedingt sein. Die VAN DER WAALSschen Kontinuitätsformel ist durch keine Annahme zu retten. In allen Fällen von Kondensation muß man eine Änderung der Beschaffenheit des Moleküls annehmen, ebenso wie bei der Erstarrung. (Ann. der Physik [4] **22**. 469—80. 5/3. 1907. [7/12. 1906.] Karlsruhe.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Battelli und **A. Stefanini**, *Der Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Oberflächenspannung.* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. II. 3; C. **1905**. II. 593.) Die Vff. denken sich ein System, bestehend aus einem Gefäß mit Lsg. und einem Gefäß mit Lösungsmittel; in jedes taucht eine Capillarröhre, deren obere Öffnungen in eine gemeinsame Dampfkammer ragen. Alsdann sind die Flüssigkeitssäulen in beiden Röhren verschieden hoch. Ersetzt man das Gefäß mit Lösungsmittel durch eine verd. Lsg. mit der gleichen Oberflächenspannung wie die erste Lsg., so muß auch ihr Dampfdruck und damit auch der osmotische Druck der gleiche sein. Die Vff. messen die Oberflächenspannung nach der Methode von JÄGER. Lsgg., welche nach HAMBURGER den gleichen osmotischen Druck haben (Lsgg. von KNO_3, K_2SO_4, $MgSO_4$ und Rohrzucker), werden untersucht. Es ergeben sich in der Tat genau gleiche Oberflächenspannungen. Ferner haben bei 12° eine 0,238-n. Mannitlsg. und eine 0,163-n. KNO_3-Lsg. die gleiche Oberflächenspannung. Sie werden im HEDINschen Hämatokrit auf Gleichheit des osmotischen Druckes geprüft und bestehen die Probe. Nach dem Gesetz der Vff. sind also zwei isosmotische Lsgg. von gleicher D. auch isotonisch und isocapillar, vorausgesetzt, daß die Lsgg. verd. sind. Haben zwei Lsgg. eine erheblich verschiedene D. bei gleicher Oberflächenspannung, so ist der osmotische Druck um so höher, je kleiner die D. ist.

Nach der Auffassung der Vff. stellen die halbdurchlässigen Membranen ein netzförmiges System von Bläschen, die mit Dampf gefüllt sind, dar, die durch Capillarröhren einerseits mit der Lsg., andererseits mit dem reinen Lösungsmittel in Berührung stehen. Der Austausch des Lösungsmittels findet durch Verdampfung und Kondensation statt, bis der Dampfdruck an den nunmehr verschieden gekrümmten Menisken in den Capillaren auf der Seite der Lsg. und des Lösungsmittels der gleiche ist (osmotisches Gleichgewicht). Kommunizieren zwei isocapillare Lsgg. mit der gleichen Dampftension mittels eines solchen Dampfbläschens, so besteht von vornherein in dem Bläschen ein Gleichgewicht. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung erblicken die Vff. in der Tatsache, daß in eine leere

PFEFFERsche Zelle, die in W. getaucht wird, also unter einem Überdruck steht, kein W. eindringt, eben weil nicht das fl. W., sondern sein Dampf die Zelle durchwandert. Ferner stehen die Beobachtungen von J. TRAUBE (cf. z. B. PFLÜGERS Arch. **105**. 541; C. **1905**. I. 32) mit den Anschauungen der Vff. im Einklang, nach denen es selbstverständlich ist, daß die flüchtigen Alkohole durch die semipermeable Wand wandern. Wirklich halbdurchlässige Wände kommen nicht vor. An Stelle der mühsamen kryoskopischen u. ebullioskopischen Messungen kann — namentlich in physiologischen Laboratorien — die Messung der Oberflächenspannung treten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 11—22. 6/1. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Jacques Duclaux, *Untersuchungen über kolloidale Substanzen.* I. Vf. faßt zunächst seine früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 144. 571. 809; **140**: 1468. 1544; **143**. 296. 344; C. **1904**. I. 491. 978. 1238; **1905**. II. 195. 594; **1906**. II. 845. 1071) zusammen, soweit sie auf chemische Vorgänge bei der B. oder Koagulation der Kolloide hinweisen.

II. Neue Verss. mit kolloidalem Eisenhydroxyd, Ferrocyankupfer und anderen Kolloiden zeigten (indem ermittelt wurde, welche Mengen verschiedener Salze zur Koagulation gleicher Volumina von Kolloidlsgg. bekannter Zus. in gleichen Zeiten genügen), daß die zur Fällung erforderliche Ionenmenge vielfach der Menge des in der Kolloidlsg. (als Verunreinigung) vorhandenen Ions wenigstens der Größenordnung nach gleichkommt (z. B. wurden 10 ccm einer Lsg. mit $203 \cdot 10^{-6}$ At. Fe und $16,6 \cdot 10^{-6}$ At. Cl durch $17 \cdot 10^{-6}$ Mol. SO_4 etc. koaguliert), daß ein Einfluß der Wertigkeit des Ions oft nicht bemerkbar ist. Die von der Darst. her im Kolloid vorhandenen Verunreinigungen (z. B. das in aus $FeCl_3$ hergestelltem, kolloidalem Eisenhydroxyd zurückgebliebene $FeCl_3$) nennt Vf. „aktive Bestandteile" (partie active). Die Stabilität einer Kolloidlsg. nimmt ab mit der Verminderung des aktiven Bestandteils. Die zur Koagulation erforderliche Salzmenge nimmt beim Reinigen des gel. Kolloids (z. B. durch Neutralisieren in stark verd. Lsg. und nachheriges Konzentrieren mittels einer Kollodiummembran) rasch ab, aber nicht in gleicher Weise bei verschiedenen Salzen. Durch Zusatz der entsprechenden Salze [z. B. von $FeCl_3$ bei $Fe(OH)_3$-Kolloid] läßt sich umgekehrt die Stabilität erhöhen. Die Stabilität einer kolloidalen Lsg. von As_2S_3 wird durch H_2S-Zusatz erhöht.

Osmotischer Druck. Vf. bestimmte den osmotischen Druck kolloidaler Lsgg. mit einer Kollodiummembran gegen die intermicellare Fl., welche er durch Filtrieren eines Teils der Lsg. durch diese Membran gewann, statt gegen W. Er konnte von Preußischblau Lsgg. mit einem micellaren osmotischen Druck von mehr als 1,50 m W., von Ferrihydrat mit einem Druck von mehr als 3 m herstellen. Dieser Druck war in einigen Fällen der Konzentration fast proportional, häufiger dem Quadrat derselben proportional, bei Preußischblau innerhalb gewisser Grenzen von ihr unabhängig. Jedes gel. Kolloid besitzt einen osmotischen Grenzdruck, entsprechend der Maximalkonzentration, welche die kolloidale Lsg. erreichen kann. Dieser Grenzdruck ändert sich mit dem Kolloid, er nimmt ab, je mehr der aktive Bestandteil vermindert wird. Bei Überschreitung des Grenzdruckes wird das Kolloid verdichtet. Wegen dieser Ähnlichkeit der Verdichtung (solidification) durch Druck und der Koagulation durch Salzzusatz bevorzugt Vf. die Theorie von SPRING (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 204; C. **1900**. II. 805), nach welcher die Koagulation in zwei Phasen verläuft: 1. Das Kolloid verdichtet sich, 2. der verdichtete Körper zerbricht durch Bewegung.

III. Vf. sucht die elektrische Ladung der Kolloidteilchen und den maximalen osmotischen Druck in Beziehung zueinander zu bringen durch folgende Hypothese, welche sich darauf gründet, daß der feste Zusammenhang des verdichteten Kolloids nur die Folge der zu großen Annäherung, nicht die einer Änderung der chemischen

Zus. ist (denn beim Konzentrieren einer Kolloidlsg. auf einer Kollodiummembran ändert sich das elektrische Leitvermögen des Filtrates nicht): Der osmotische Druck kolloidaler Lsgg., sowie die Brownsche Bewegung wird den elektrostatischen Stößen ihrer Ladungen unter sich u. mit den der Ionen in der intermicellaren Fl. verdankt, die Verdichtung der Verminderung der Brownschen Bewegung infolge zu großer Anhäufung elektrischer Ladungen um jede Micelle.

1. Aus der Differenz des elektrischen Leitvermögens einer kolloidalen Lsg. und der einer von Micellen befreiten Lsg. ergibt sich, daß der aktive Bestandteil des Kolloids nicht völlig ionisiert ist, und die elektrische Ladung sich mit demselben vermehrt. Die elektrostatischen Stöße und die Brownsche Bewegung vermehren sich dabei aber stärker als die elektrische Ladung. Die Verdichtung durch Konzentrieren entsteht infolgedessen um so schwerer, je bedeutender der aktive Bestandteil ist.

2. Die gleichen Schlußfolgerungen gelten für die Koagulation durch Salzzusatz.

3. Der osmotische Grenzdruck der Kolloide u. der osmotische Druck der koagulierend wirkenden Lsg. haben dieselbe Ordnung zueinander; z. B. war der osmotische Druck der NaCl-Lsg. stets annähernd dreimal größer als der Grenzdruck der kolloidalen $Fe(OH)_3$-Lsg., welche durch erstere gerade koaguliert wird. Die Zahlen ändern sich mit dem Salz.

4. Je mehr das Kolloid konz. wird, desto weniger Salz ist zur Fällung nötig und umgekehrt. Verss., bei denen die zum Koagulieren gleicher Volumina von Kolloidlsgg. verschiedener Konzentration erforderlichen Tropfen verschiedener Salzlsgg. gezählt wurden, bestätigten dies.

5. Nichtelektrolyte üben eine schwächere Wrkg. auf die Kolloidlsgg. aus als Elektrolyte, können aber unter Umständen den Ionisationszustand der Micellen ändern und dadurch Koagulation herbeiführen oder verhüten.

6. Bei der Fällung eines Kolloids durch verschiedene Reagenzien sind mehrere Fälle zu unterscheiden. Im Falle das Reagens mit den Ionen, welche die Micellen elektrisch laden — vom Vf. „stabilisierende Ionen" (ion stabilisant) genannt — eine unl. oder nicht ionisierte Verb. bildet, vermindert sich die Stabilität bei progressivem Reagenszusatz in gleicher Zeit wie die freien Ladungen. Die Koagulation erfolgt, kurz bevor die Stabilität auf Null fällt, in einem Punkte, der sich mit der Natur des koagulierenden Salzes leicht ändert. Ferrisulfat ist in verd. Lsg. vollständig hydrolysiert und scheidet ein unl. basisches Sulfat ab, welches unfähig ist, stabile Kolloidlsgg. zu bilden, d. h. ohne reine elektrische Ladung ist.

7. Der entgegengesetzte Fall, daß ein Salzzusatz ohne Wrkg. auf Zus. oder Ionisation der Micellen ist, ist nur ein Grenzfall. Die Koagulationsfähigkeit mehrerer solcher Salze müßte immer einander gleich sein. Dies ist nahezu der Fall gegenüber den kolloidalen Lsgg. von Ferrocyankupfer bei NaCl und H_2SO_4, von Ferrihydrat bei NaCl, KNO_3, $SrCl_2$, von Ferrocyanuran bei KBr und KNO_3.

8. Bei dem mittleren Fall, dem unvollständiger Rkk., wird vermutlich von Beginn der Rk. an die Stabilität vermindert, da die zur Koagulation erforderliche Dosis des Salzes viel geringer ist als die bei Salzen ohne Rk. Die Herst. stabiler Kolloidlsgg. mit derartigen Salzen ist nicht möglich. Während ein Ferrocyanür, gefällt von K-Salz, sich im Überschuß des letzteren wieder auflöst, erfolgt z. B. bei Anwendung eines Ca-Salzes die Wiederauflösung nicht. Ebenso löst sich aus Sulfat gefälltes $Fe(OH)_3$ nicht im Sulfatüberschuß auf. Vielleicht ist es eine allgemeine Eigentümlichkeit mehrwertiger Metalle oder Ionen, wenig dissoziierte Komplexe zu geben. Im Gegensatz zu der Theorie von Hardy entladen nach der des Vfs. nur die vollständig mit dem Kolloid reagierenden Salze die Kolloidteilchen; nicht reagierende Salze entladen überhaupt nicht, unvollständig reagierende nur teilweise.

Die Unbeweglichkeit einer Micelle im elektrischen Felde besagt keineswegs, daß die Micellen keine Ladung tragen.

9. Eine kolloidale Lsg. wird durch ein Salz ohne chemische Wrkg. um so leichter gefällt, je konzentrierter sie ist. Von Salzen, welche quantitativ mit den Micellen reagieren, ist um so mehr nötig (bezogen auf gleiche Volumina), je konzentrierter die Lsg. ist, da Koagulation erst stattfindet, wenn die Micellen fast vollständig zers. sind. Da diese Rk. die intermicellare Ionenkonzentration um so mehr vermehrt, als die Lsg. konzentrierter ist, so zeigen diese Verss. auch keine genaue Proportionalität.

10. Bei Mischungen von Kolloiden mit Ladungen von demselben Vorzeichen geschieht im allgemeinen nichts. Bei verschiedenen Vorzeichen ist die gegenseitige Fällung für gewisse Proportionen vollständig, partiell für benachbarte, indem eines der Kolloide entladen wird, Null für zu weit auseinander liegende, indem das eine, welches zu viel Stabilität besitzt, um sich durch das andere mitreißen zu lassen, dieses suspendiert erhält.

Ebenso wie das stabilisierende Ion können andere Salze von ähnlichen Eigenschaften wirken. Ferrocyankupfer z. B. wird nicht nur durch $FeCy_6K_4$, sondern auch durch $RuCy_6K_4$ und $Co_2Cy_{12}K_6$ stabilisiert gegen die Fällung durch KNO_3. (Journ. de Chim. physique 5. 29—56. 18/3. 1907. [Dez. 1906.] Paris. Inst. Pasteur.)

Groschuff.

A. Coppadoro, *Elektrolytische Anwendungen von Wechselströmen.* Die industriellen Anwendungen von Wechselströmen sind bisher spärlich. Die B. von Schwermetallsulfiden bei der Wechselstromelektrolyse von $Na_2S_2O_3$-Lsgg. zwischen Schwermetallelektroden geht bei 42 Wechseln pro Sekunde selbst unter den günstigsten Bedingungen mit schlechter Ausbeute vor sich. Günstig verläuft die B. von $PbSO_4$ durch Wechselstromelektrolyse von H_2SO_4 zwischen Pb-Elektroden. Die Ausbeute ist um so besser, je tiefer die Temperatur, und je höher der Prozentgehalt der S. und die Stromdichte ist.

Der Vf. stellt Unterss. über die elektrolytischen Stromrichter oder Ventilzellen an. Ein Wechselstromkreis, enthaltend einen Rheostaten, Wechselstromampèremeter, Elektrodynamometer und eine Elektrolysierzelle (2 Ni-Elektroden in H_2SO_4 von der D. 1,335) teilt sich in zwei identische Zweige, von denen jeder ein Ampèremeter, ein Cu-Voltameter und eine Ventilzelle (Al-Pt in 10%ig. Alaunlsg.) enthält, nur sind die Ventilzellen verschieden gerichtet. Beide Zweige stehen im gleichen Thermostaten. Wenn der Stromrichter ideal funktionierte, müßten beide Cu-Ndd. die gleichen sein und zusammen der Intensität des Wechselstromes entsprechen. Die Cu-Ndd. sind auch — bis auf etwa 1% — gleich, aber sie betragen nur 50—80% der Theorie. Auch wenn man die Stromdichten am Al und somit die Voltzahl an den Elektroden der Stromrichter variiert, steigt die Ausbeute in den Cu-Voltametern auf wenig über 50% der Theorie. Die Verss. sind kaum reproduzierbar. Die Intensität der Gleichströme nimmt während der Dauer des Stromschlusses kontinuierlich bis zu einem Minimum ab, gleichzeitig nimmt die Spannung an den Stromrichtern ab. Die Ventilzellen können also den Wechselstrom nicht vollständig in zwei gleich starke Gleichströme zerlegen, sondern es entstehen neue Wechselströme mit sehr verschieden starken Phasen, zwischen deren Intensität kein bestimmtes Verhältnis besteht. Die Verluste der Ni-Elektroden sind gleich, also waren die beiden Phasen des ursprünglichen Wechselstromes identisch.

Das Verhalten von Ni in H_2SO_4 von verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Stromdichten wird studiert. B. von einfachen Salzen aus den Elektroden durch Wechselstrom ist noch wenig untersucht. In H_2SO_4 von 4—40% löst sich das Ni bei Zimmertemperatur fast quantitativ (mit im Mittel 95% Stromausbeute) auf, wenn die Stromdichte 50 Amp. pro qdm übersteigt. Bei kleineren Stromdichten

macht sich ein starker Einfluß des Zustandes der Elektrodenoberfläche geltend. Frische Elektroden sind am löslichsten, abgeschmirgelte weniger. Ohne Elektrolyse löst sich das Ni selbst in den konz. H_2SO_4-Lsgg. kaum merklich. — In 50—60%ig. H_2SO_4 sinkt die Ausbeute mit ansteigender Stromdichte nach der Erreichung des Maximums wieder stark ab. Das Ni wird passiv, seine Oberfläche glänzend, zugleich entwickelt sich auch Sauerstoff, während sonst nur Wasserstoff mit kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff auftritt. Bei den kritischen Konzentrationen und Stromdichten kommt es vor, daß sich die eine Elektrode normal verhält, die andere passiv ist, während sonst beide Elektroden fast den gleichen Gewichtsverlust zeigen. Sind Konzentration und Stromstärke so hoch, daß sich festes anhydrisches $NiSO_4$ bildet, so steigt der Prozentgehalt an Sauerstoff erheblich. Zusatz von Oxydationsmitteln zur H_2SO_4, wie $KMnO_4$ oder H_2O_2, erhöht die Löslichkeit des Ni bedeutend, bis zu 100% der Theorie; die Löslichkeit ohne Elektrolyse wird durch den Zusatz kaum gesteigert. — Die Löslichkeit in 15%ig. Salzsäure, Essigsäure oder Salpetersäure ist bei Wechselstromelektrolyse ebenfalls erheblich. In HCl entwickelt sich gar kein Chlor. Schließlich wird die Löslichkeit in Alkalisalzen untersucht. In den Lsgg. von Chlorid und Sulfat lösen sich höchstens 14% der Theorie unter B. von Nickelhydroxyd. Bei Zusatz von ein wenig Alkali geht die Ausbeute noch weiter herunter und sinkt sogar mit steigender Stromdichte. Das Verhalten nähert sich dem des Ni in alkal. Lsg. bei Gleichstrom. In Nitratlsgg. ist die Passivität vollständig, in Chloratlsgg. weniger. Sulfat steht zwischen Chlorat und Chlorid. Die Elektroden bedecken sich mit Nickelschwarz. Das so verschiedene Verhalten der SS. und der Salze erklärt sich leicht aus der verschiedenen Stellung des Wasserstoffs und der Alkalimetalle in der Spannungsreihe, dem Ni gegenüber. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 693—723. 16/2. 1907. [Juni 1906.] Mailand. Inst. f. Elektrochem. am K. Polytechn.) W. A. Roth-Greifswald.

Walter Block, *Studien über die Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes stromliefernder galvanischer Elemente.* Die bisher angegebenen Methoden werden verglichen, indem ein Daniell-Element als Versuchselement verwendet wird. Die Methode von Mance-Lodge ist unsicher, da der scheinbare Widerstand durch die bei dieser Methode erforderlichen momentanen Stromänderungen wesentlich beeinflußt wird. Die Methode von Kohlrausch u. Less wird ein wenig modifiziert, indem der Meßdraht über das zu untersuchende Element und über den Vergleichswiderstand hinaus verlängert, und vor das Telephon ein Kondensator geschaltet wird. So liefert diese Methode ebenso genaue Resultate wie die Nernst-Haagnsche. Ein Ersatz des Hörtelephons bei beiden Methoden durch ein Elektrodynamometer ist nicht ohne weiteres zulässig. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 442—48. 15/3. Königsberg.) Brill.

A. Colley, *Über die Anwendung der Methode der elektrischen Wellen in Drähten zur Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum von Flüssigkeiten und über die Messung elektrischer Refraktionskoeffizienten der Flüssigkeiten.* In der vorliegenden ersten Mitteilung beschreibt Vf. das von ihm ausgearbeitete Verf. zur genauen *Messung elektrischer Brechungskoeffizienten von Flüssigkeiten*, das eine Modifikation der bekannten Lecher-Drudeschen Drahtwellenmethode darstellt. Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß der Resonator *AB* mit dem Vibrator *a—b* derart direkt verbunden ist, daß er den mittleren Teil (*A*) dieses letzteren bildet. Hierdurch, ebenso wie durch eine passende Wahl des Induktoriums (Funkenstrecke 3—5 cm), des Indicators (Geisslersche Röhren mit Elektroden, die ausschließlich auf eigene Wellen des Resonators reagieren) u. der beweglichen Brücke *B* (durchbohrte Metallplatten) wurde das Erzeugen monochromatischer Wellen von großer

Intensität in dem Resonator erzielt, deren Länge sich schnell u. bequem in weiten Grenzen ändern ließ. Dadurch wurde ermöglicht, die Bestst. der elektrischen Refraktionskoeffizienten von Fll. mit einer Genauigkeit von 0,1% auszuführen.

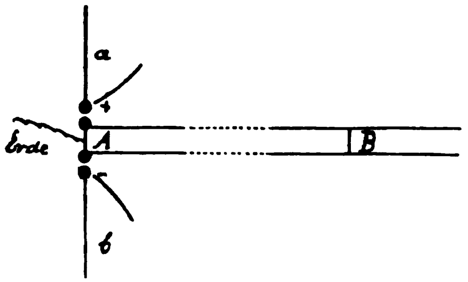


Fig. 48.

Nach einer eingehenden Beschreibung der ausprobierten Anordnungen, sowie nach einer Diskussion der zufälligen u. systematischen Fehler der Messungen, über welche in dem Original selbst nachzulesen ist, führt Vf. einige Bestst. des Brechungskoeffizienten des W. für elektrische Wellen (Wellenlängen 555—685 mm) bei 17° an, welche $n_{17°}$ = 8,955 ergeben hatten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. Physik. Teil. 431—53. 18/3. 1907. [Sept. 1906.] Moskau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

George Senter, *Elektrolyse von verdünnten Lösungen von Säuren und Alkalien bei niedrigen Spannungen: Auflösung von Platin an der Anode durch Gleichstrom.* Mehrfache Unterss., besonders solche, die im NERNSTschen Laboratorium ausgeführt wurden, haben es wahrscheinlich gemacht, daß an Pt-Anoden ein Oxydationsmittel in geringen Mengen entsteht, das Jodkalium zu oxydieren vermag. Zahlreiche Elektrolysen, die der Vf. bei Spannungen unterhalb 1,66 Volt in H_2SO_4 u. NaOH ausgeführt hat, bestätigen dies, doch kann das oxydierende Agens nicht Wasserstoffsuperoxyd sein. Seine Entstehung wird durch die Überlegung plausibel, daß auch unterhalb 1,66 Volt der elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff unter einem sehr hohen Druck steht. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß sich trotz der geringen Stromstärke in verd. H_2SO_4 merkliche Mengen von Pt auflösen. Die Menge des gebildeten Oxydationsmittels ist viel kleiner, als sie sich nach dem FARADAYschen Gesetz berechnen läßt. Die B. von Ozon kann nicht stattgefunden haben, da dieses durch Kochen und Durchleiten von H_2 zerstört werden würde, während die Anodenlsg. ihre Oxydationskraft bei dieser Behandlung behält; ebenso wenig kann es sich um gelösten Sauerstoff handeln. Die Menge des gelösten Pt ist sehr gering; nach einer Elektrolyse, die mehrere Tage dauerte, waren etwa $^1/_{20}$—$^1/_4$ mg in Lsg. gegangen; die Stromdichte betrug $1,5 \cdot 10^{-7}$ Amp./qcm. Die aufgelöste Menge wächst, je öfter die Pt-Elektrode gebraucht wird. Die Natur des Oxydationsmittels wird erst aufgeklärt werden können, wenn seine Darst. in größeren Mengen gelungen sein wird. (Trans. Faraday Soc. **2**. 1—8. 5/4. 1907. [2/7.* 1906.] Sep. v. Vf. Lab. v. NERNST in Göttingen u. DAVY-FARADAY Lab. Royal Institution.) SACKUR.

Bobdan von Szyszkowski, *Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach FELS (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 208; C. **1904**. I. 1171) ist der Farbton einer mit *Methylorange* versetzten Säurelsg. ein Maß für die H-Ionenkonzentration. Vf. hat nun gefunden, das schwache SS., wie *Kohlensäure* u. *Essigsäure*, in gesättigten NaCl-Lsgg. viel stärkere Farbentöne mit Methylorange geben als in rein wss. Lsgg. Das erklärt sich dadurch, daß diese SS. in konz. Neutralsalzlsgg. viel stärker dissoziiert sind als in reinem W. Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist in konz. NaCl-Lsg. etwa 60 mal größer als in reinem W. Diese Zahl ist nur eine rohe Annäherung, weil die Stärke des Farbentons nur ungefähr geschätzt wird. — Lsgg. von *Ammoniak*, die so verd. sind, daß sie mit reinem W. + Phenolphthalein keine Färbung mehr geben, werden durch eine mit Phenol-

phthalein versetzte NaCl-Lsg. noch hell violett gefärbt. Auch hier erfolgt die Vergrößerung der Ionenkonzentration durch die Neutralsalzwrkg. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 420—24. 15/3. 1907. [14/11. 1906.] Kieff.) BRILL.

W. H. Bragg, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch die α-Partikeln des Radiums.* (Forts. von Philos. Magazine [6] 11. 617; C. 1906. I. 1813.) Die Unters. beschäftigt sich ebenso wie die frühere mit der relativen Ionisation verschiedener Gase u. Dämpfe durch die α-Partikeln des *Radiums C.* Es wurde die schon früher ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die durch die Energiemenge δs erzeugte Ionisation $\delta i = k \cdot f(v) \cdot \delta s$ ist; $f(v)$ ist eine Funktion der Geschwindigkeit v allein, und k ist eine für jedes Gas charakteristische Konstante, die als spezifische Ionisation bezeichnet werden kann (k für Luft = 1). Die Verss. wurden nach der schon früher benutzten Methode mit verschiedenen einfachen Gasen in einer großen Zahl von organischen Dämpfen ausgeführt. Es zeigte sich, daß die spezifische Ionisation der Molekel mit dem Molekularvolumen eng verknüpft ist. Beide Größen sind einander nicht genau proportional, doch ist ihr Quotient immer, mit Ausnahme von Wasserstoff, von derselben Größenordnung. Dasselbe gilt für die von SUTHERLAND eingeführten Werte des Molekularvolumens. Ferner ergibt sich, daß das Absorptionsvermögen der Gase und Dämpfe eine additive Eigenschaft ihrer Atome ist, und zwar ist es, wie schon frühere Verss. des Vfs. gezeigt haben, der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht angenähert proportional. Dasselbe Gesetz gilt auch für die Absorption in Metallen, und es wird nur bei den Elementen, deren Molekulargewicht < 30 ist, nicht gut erfüllt (vergl. KUČERA und MAŠEK, Physikal. Ztschr. 7. 630; C. 1906. II. 1232); merkwürdigerweise treten bei dem DULONG-PETITschen Gesetz analoge Abweichungen auf.

Über den Mechanismus der Ionisation durch α-Partikeln läßt sich noch nichts Bündiges aussagen. Es spricht manches dafür, daß die Ionisation keine direkte Wrkg. ist, sondern daß erst ein Effekt A eintritt, der seinerseits den Effekt B — die Ionisation — hervorruft. (Philos. Magazine [6] 13. 333—57. März.) SACKUR.

Emil Bose, *Zur Thermodynamik des Entstehens inhomogener Gemische.* (Physikal. Ztschr. 8. 87—89. 1/2. 1907. [27/12. 1906.] — C. 1907. I. 1091.)
W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bredig, *Über Katalyse.* Scharfe Entgegnung gegen RASCHIG (S. 443 und 444.) Der Vf. ist selbst in gewissem Sinn Atomist und hat sich mit dem Einfluß der Formänderung der Moleküle auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beschäftigt. Er vergleicht die Wrkg. eines bekannten optisch-aktiven Katalysators auf die d-Form eines optisch-aktiven Substrats mit der auf die l-Form. Als Katalysator fungiert das Lösungsmittel *Limonen*, als umzusetzende Substanz *Camphocarbonsäure.* Die d-Säure und die l-Säure zersetzt sich in d- und in l-Limonen gleich schnell, so daß hier die Formänderung des Moleküls ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 308—12. 22/2. [4/1.] Heidelberg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Boris Weinberg, *Über die innere Reibung des Eises. II.* (Ann. der Physik [4] 22. 321—32. — C. 1907. I. 211.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Rutherford Hill, *Der Entzündungspunkt des Schwefels* in Luft ist vom Vf. schon im Jahre 1890 mit einem eigens dazu konstruierten App. bei 248° gefunden

worden. Um Einwänden zu begegnen, hat Vf. die Best. wiederholt und ist zu dem gleichen Ergebnis gekommen. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 358—59. 23/3. [20/3*.]; Chem. News **95**. 169—70. 12/4. Edinburgh.) LEIMBACH.

A. von Bartal, *Über die Verschiedenheit des Selens vom Schwefel in der Beständigkeit seiner Verbindungen.* Aus einer Zusammenstellung der H-, O- und Halogenverbb. des *Schwefels*, *Selens* und *Tellurs* zieht Vf. den Schluß, daß Se viel größere Ähnlichkeit mit Te als mit S besitzt, so daß es nicht richtig ist, wenn Se, wie gewöhnlich, als Analogon des S hingestellt wird. Se zeigt wie Te eine relative Beständigkeit der vierwertigen Form, während S hauptsächlich zwei- u. sechswertig erscheint. (Chem.-Ztg. **31**. 347—48. 3/4.) FRANZ.

Erich Brunner, *Die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen. Berichtigung.* S. 1013 Z. 2 von unten bis S. 1014 Z. 3 von oben muß es heißen: I bedeutet die Stromstärke u. $w_0 + f\left(\frac{d\,s}{d\,I}\right)$ den scheinbaren Widerstand zwischen Versuchselektrode und Hilfselektrode. w_0 ist durch den Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen diesen beiden Elektroden bedingt und auch auf anderem Wege meßbar. Die Größe $f\left(\frac{d\,s}{d\,I}\right)$ hängt nur ab von dem Differentialquotienten $\frac{d\,s}{d\,I}$, der als „Polarisierbarkeit“ bezeichnet wird, wird gleichzeitig mit ihm Null und scheint durch ungleiche Verteilung von Stromdichte und Potential über die Elektrode verursacht zu sein. SACKUR.

J. Clark Thomlinson, *Das thermale Verhalten des Phosphors in seinen Verbindungen.* In analoger Weise wie beim Schwefel (S. 1170) wird aus den Bildungswärmen der Phosphorverbb. u. den bereits für einige Elemente berechneten Wärmewerten das *thermochemische Äquivalent des Phosphors* berechnet. Aus den entsprechenden Chlorderivaten wird für P⋮ 31,710 Cal., für P⁝ 32,340 Cal. gefunden, wenn für Cl 14,530 (berechnet aus HCl) angenommen wird. Unter Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen den Zahlen für drei- und fünfwertigen diesen gleichgesetzt werden kann, und einem Wärmewert von —71,228 für eine O-Valenz berechnet sich für O—P⋮Cl_3 eine Bildungswärme von 71,228 Cal. (gef. 70,660), für Phosphorsäure O—P≡(OH_3): 283,298 Cal. (300,080), P_2O_5: 327,405 Cal. (369,900), H_3PO_3: 211,755 Cal. (224,630), H_3PO_2: 159,210 Cal. (137,666). — Als Nachtrag zu den Bildungswärmen von S-Verbb. wird für S_2Cl_2 14,933 berechnet (gef. 14,260); die Berechnung stützt sich auf die Analogie zwischen S_2Cl_2 und H_2O_2 bezüglich der Konstitution, so daß der Wert durch Addition der Werte für S, 2Cl und $\frac{S}{2}$ gefunden wird; ebenso wird für SO_2Cl_2 87,948 (89,780) gefunden. (Chem. News **95**. 145. 28/3.) FRANZ.

Spencer U. Pickering, *Notiz über die Arsenate des Bleies und des Calciums.* Das krystallisierte *Natriumarsenat* des Handels besteht aus Dinatriumsalz mit 7, zuweilen aber auch mit 12 Mol. Krystallwasser. In beiden Fällen kann alles W. bei 100° verjagt werden, und bei 150° beginnt die Zers. in Pyroarsenat. Die nach der Angabe der Pharmakopöe bei 300° getrockneten Präparate sind daher überhitzt. Mit Bleiacetat geben alle reinen Handelspräparate einen Nd. von *Tribleiarsenat*, mit Bleinitrat dagegen besteht der Niederschlag aus *Dibleiarsenat*, gelegentlich mit einer gewissen Menge Tri- oder Monobleiarsenat gemischt. Bei Präparaten

von rohem Natriumarsenat variiert die zur Fällung nötige Menge von Bleisalz beträchtlich. Wahrscheinlich wird zuweilen eine Verbindung der Di- und Tribleisalze gebildet. Mit Calciumchlorid oder -nitrat bildet Natriumarsenat *Tricalciumarsenat*. Das so erhaltene Präparat ist jedoch nicht sehr unl. und ist daher als Insektenmittel nicht brauchbar. Es kann aber durch Calciumhydroxyd vollständig gefällt werden, und die erhaltene Mischung von Kalk u. Arsenat kann als Ersatz für Bleiarsenat dienen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 35. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 307—14. März.) Posner.

P. J. Kirkby, *Chemische Wirkungen der elektrischen Entladung in verdünntem Wasserstoff und Sauerstoff*. In einer früheren Mitteilung war die Hypothese begründet worden (Philos. Magazine [6] **9**. 171; C. **1905**. I. 331), daß beim Zusammenstoß von Gasionen und Molekeln diese zu Atomen aufgespalten werden, und daß die so entstandenen Atome von H und O sich zu Wasserdampf vereinigen. Zur weiteren Prüfung dieser Annahme wurden die Erscheinungen untersucht, die in einem äquivalenten Gasgemisch von verd. O und H im positiven Glimmlicht eintreten. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Kondensation des Wasserdampfes und gleichzeitige Druckmessung verfolgt. Es wurde der Abstand zwischen den Elektroden, die Potentialdifferenz zwischen ihnen und die hindurchgehende Elektrizitätsmenge gemessen. Bei großem Elektrodenabstand wächst die Reaktionsgeschwindigkeit pro Coulomb mit fallendem Gasdruck bis zu einem Maximum bei 1,4 mm Hg. Bei wachsendem Elektrodenabstand wächst sie bis zu einem Abstand von 2 cm ziemlich stark, dann nur sehr langsam; bei sehr geringen äußeren Drucken ist das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Elektrodenabstand regelmäßiger. Bei Entfernungen unter 16 cm ist die Druckabnahme der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge proportional. Alle diese Erscheinungen lassen sich durch die eingangs erwähnte Hypothese erklären.

Die zur Dissoziation einer O_2-Molekel in Atome notwendige Energiemenge kann zu höchstens $6{,}4 \cdot 10^{-12}$ erg berechnet werden, die zur Spaltung in Ionen notwendige Arbeit ist größer. Die gleichzeitig auftretende Menge *Ozon* kann nur sehr gering sein, weil seine Vernachlässigung bei den Berechnungen keinen merklichen Fehler hervorruft. (Philos. Magazine [6] **13**. 289—312. März.) Sackur.

Hugo Weil, *Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalisalze*. (Vergl. Raikow, S. 695.) Bei der Einw. von KOH auf ein Schwermetallsalz entsteht ein K-Salz u. das betreffende Schwermetallhydroxyd. Durch CO_2 wird dann das K-Salz in Dicarbonat übergeführt, während das Hydroxyd des Schwermetalls die Neutralisation der frei gewordenen Mineralsäure je nach seiner Natur mehr oder minder vollkommen besorgt. Es lassen sich demnach auf diese Weise Carbonate der Schwermetalle nicht erhalten. Eine mit Ultramarin versetzte NaCl-Lsg. wird durch CO_2 entfärbt (H_2S-Entw.), was für die Einw. der CO_2 auf das Chlorid spricht. (Chem.-Ztg. **31**. 285. 16/3. [22/2.] München.) Geitz.

P. N. Raikow, *Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalisalze* (siehe vorst. Ref.). Vf. stellt die Einwände Weils als auf Irrtum beruhend hin. Eine mit Ultramarin versetzte NaCl-Lsg. wird selbst durch stundenlanges Einleiten von CO_2 nicht verändert. (Chem.-Ztg. **31**. 285. 16/3. [5/3.] Sofia.) Geitz.

Arciero Bernini, *Über die spezifische Wärme des Calciums und des Lithiums*. Der Vf. arbeitet mit einem Eiscalorimeter, bei dessen Capillaren einer Calorie 2,82, bezw. 0,61 cm entsprechen; er benutzt 0,2—0,3 g Li, das Gewicht der Glashüllen ist ein wenig größer als das des Metalls. Das Ca wird ohne Hülle benutzt (2—5 g);

beim Heizen befinden sich die Ca-Stücke in einer Wasserstoffatmosphäre. Folgendes sind die Resultate:

	Li	Ca
0— 20°	0,837	0,145
0— 78°	0,988	0,147
0—100°	1,093	0,149
0—157°	1,322	0,152.

Der Vf. prüft seine früheren Angaben über die spezifischen Wärmen und die Schmelzwärmen von Na und K (Physikal. Ztschr. **7**. 168; C. **1906**. I. 1081) nach und kann sie vollauf bestätigen. Die Zunahme der spezifischen Wärmen mit der Temperatur ist umso größer, je kleiner das Atomgewicht ist. Aus Ketten, die aus verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallen und W. gebildet sind, schließt der Vf., daß Li das am stärksten elektropositive der Alkalimetallgruppe ist. (Physikal. Ztschr. **8**. 150—54. 1/3. [28/1.] Bologna. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Zygmunt Weyberg, *Über bisphenoidisch-tetragonale Krystalle.* Beim wiederholten Erhitzen auf Rotglut von je 50 g Calciumbromid mit 4 g Kaolin u. Separieren mittels schwerer Lsgg. erhielt Vf. genug von der bereits (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1904**. 729; C. **1905**. I. 497) kurz beschriebenen Verb. $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, daß er deren Existenz u. Zus. durch die Analyse sicher stellen konnte. Die krystallographische Unters., namentlich die der Ätzfiguren, ergab, daß die Substanz der bisphenoidischen Klasse des tetragonalen Systems, welche bei natürlichen Krystallen bisher noch nicht nachgewiesen worden ist, angehört. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 611—16. Juli. 1906. Warschau.) ETZOLD.

Otto Holmberg, *Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 83—134. — C. **1906**. II. 1595.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. A. Meerburg, *Das Hydrogel von Cr_2O_3, CrO_3.* Das Reaktionsprod. von CrO_3 u. KJ in wss. Lsg. ist eine Absorptionsverb. von $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ u. H_2O. Diese Absorptionsverb. zeigt das Verhältnis und die Eigenschaften der amorphen, insbesondere der kolloidalen Stoffe. Die Entwässerung bei verschiedenen Wasserdampfspannungen führt, selbst nach langer Zeit, nicht zu einem Gleichgewichtszustand. Die Verb. wird langsam modifiziert, wodurch ihr Absorptionsvermögen geschwächt wird. Das verlorene W. wird nicht mehr aufgenommen, wenn sie demselben Dampfdruck wie vorher ausgesetzt wird. Über H_2SO_4 (Dampfdruck 0,0 mm) bei Zimmertemperatur ist die Menge absorbierten W. größer als bei Erhitzung auf 100°. Bei Erhitzung auf höhere Temperatur wird fortgesetzt W. abgegeben; nach jeder Erhitzung ist das Absorptionsvermögen geschwächt. In der Nähe von 100° hat das Gel ca. 3 Mol. H_2O, was aber, nach dem Gang der Entwässerung zu schließen, sehr zufällig ist. (Chemisch Weekblad **4**. 169—77. 23/3. [Febr.] Utrecht.) LEIMBACH.

Eugen Spitalsky, *Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.* Vf. verweist in der Einleitung besonders auf die Arbeiten RIESENFELDs über die durch Einw. von H_2O_2 auf Chromate entstehenden Verbb. (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4068; C. **1906**. I. 434) und berichtet über kinetische Unterss. der Katalyse von H_2O_2 unter dem Einfluß von Chromaten. Die Versuchsanordnung glich der von BREDIG u. WALTON bei der Jodkatalyse benutzten (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 114; C. **1903**. I. 754). Versuchstemperatur ist 25°.

Verss. mit Kaliumdichromat. Dieses Salz hat von den untersuchten die

stärkste katalysierende Wrkg. Bei allen meßbaren Verdünnungen geben dessen Lsgg. eine Rk. erster Ordnung mit kleinem Abfall der Geschwindigkeit. Die Konstanz der Geschwindigkeitskonstante ist um so besser, je verdünnter die Dichromatlsg. ist. Ein vorhandener Gang ist unbedeutend. Die Anfangskonzentration des H_2O_2 übt einen verhältnismäßig kleinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus, nur auf den Gang der Konstanten, nicht auf deren Größe. Während die Konzentration des $K_2Cr_2O_7$ von 0,0000300 Mol. auf den 1 bis 0,00908, auf das 300fache gesteigert wurde, änderte sich der Quotient von 15 bis 9. Die verdünnteren Dichromatlsgg. sind verhältnismäßig wirksamer als die konzentrierten, aber in nicht zu weiten Intervallen ist die Geschwindigkeitskonstante nahezu proportional der Konzentration des Dichromations.

Verss. mit Kaliummonochromat. Dieses Salz reagiert in verd. Lsg. mit H_2O_2 nicht. Bei einer Konzentration von 0,003132 Mol. wird die Rk. erst meßbar. Nimmt man immer konzentriertere Lsgg. von K_2CrO_4, dann steigt allmählich die Geschwindigkeitskonstante, aber nicht proportional der Konzentration des K_2CrO_4. Sie ist auch in allen Monochromatlsgg. viel kleiner als in einer an Chrom gleich reichen Dichromatlsg.

Verss. mit Gemischen aus Di- und Monochromat. Während der Zusatz von 0,000052—0,000208 Mol. pro 1 K_2CrO_4 scheinbar keinen Einfluß auf die katalytische Wrkg. des Dichromats ausübt, wird die Konstante bei Zusätzen bis 0,0313 von 100 auf 30 erniedrigt und bei Zusatz von 0,0674 Mol. wieder erhöht.

Aus den Resultaten ist zu schließen, daß der Wirkungsunterschied verschiedener Lsgg. auf die Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Ionen Cr_2O_7'', CrO_4'', CrO_3 zurückzuführen ist. Im allgemeinen hat Vf. die Angaben Riesenfelds über die Färbungen der Lsgg. bestätigt gefunden. Es hat sich aber nicht bestätigt, daß schon bei der Einw. von Dichromat auf H_2O_2 allein eine blaue Färbung entsteht. Dies ist insofern nicht ohne Bedeutung, als man nach Riesenfeld annehmen muß, daß die sich in Ggw. von Mono- und Dichromat bildenden Überchromsäuren nicht miteinander identisch sind. Vf. hat aber beobachtet, daß die Farben identisch sind und nur in Ggw. von SS. entstehen. Beim Überschuß an letzterer findet fast vollständige Reduktion bis zum Chromisalz statt, und die Lsg. wird sehr schnell grün. Bei wenig S. bleibt die Lsg. einige Zeit blau und geht dann in die für die katalytische Rk. charakteristische braunrote über. Es entsteht also immer dieselbe Überchromsäure, wahrscheinlich H_3CrO_8, als Zwischenprod. und zerfällt in der Katalyse zu Cr_2O_7'' oder CrO_4. Die erstere Rk. scheint meßbar langsam, die letztere sehr schnell zu verlaufen. Über den besonderen Reaktionsmechanismus ist nichts auszusagen, solange der Dissoziations- und Gleichgewichtszustand nicht sicherer bekannt ist. Darüber bestehen aber zwei sehr verschiedene Ansichten (Ostwald, sowie Abegg und Cox). Mit der Annahme Ostwalds lassen sich die Anschauungen des Vfs. in Einklang bringen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 184—99. 4/4. [28/1.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) Meusser.

Aristide Rosati, *Krystallographisches Studium des Thoriumseleniatoctohydrats.* Manuelli u. Cingolani erhielten (Rend. Soc. Chim. di Roma **4**. 87) aus der Lsg. des *Thoriumseleniatnovohydrats* in w. Natriumseleniatlsg. beim Abkühlen das entsprechende *Octohydrat*, $Th(SeO_4)_2, 8H_2O$, kleine, glänzende, farblose, monokline Krystalle, a : b : c = 0,6037 : 1 : 0,6712; β = 81° 40'; beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {011}, {130}, {$\bar{1}$21}. Das Octohydrat ist nach Vf. vollkommen isomorph mit dem entsprechenden Novohydrat und auch mit dem Thoriumsulfatnovohydrat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 220—23. 17/2. Rom. Mineralog. Univ.-Lab.) Roth-Cöthen.

Lord Kelvin, *Ein Versuch zur Erklärung der Radioaktivität des Radiums.* In einer früheren Mitteilung hatte Vf. eine Hypothese über die zwischen Atomen und Elektrionen herrschenden Kräfte entwickelt (Philos. Magazine [6] **10.** 695; C. **1906.** I. 211). In jedem festen oder fl. Stoffe sind frei bewegliche Elektrionen anzunehmen. Sowie eines derselben zufällig eine so große Geschwindigkeit besitzt, daß es aus dem Körper herausgeschleudert wird, so erscheint der Stoff radioaktiv. Alle Stoffe müssen daher eine gewisse Radioaktivität besitzen, dem Radium kommt sie nur in erhöhtem Maße zu. Befindet sich das Elektrion im Zentrum des Atoms, so kann dieses als „geladen" bezeichnet werden, befindet es sich in der Nähe der Peripherie, so ist dieses „ungeladen". Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, in welchem das Atom in wahrscheinlich sehr kurzen Unterbrechungen bald „geladen", bald „ungeladen" ist. Beim Herausschleudern der Elektrionen — der Vorgang wird als Explosion bezeichnet — wird ihre kinetische Energie der Umgebung als Wärme mitgeteilt. Hierdurch sinkt die Temperatur des Ra, setzt sich aber bald mit der Temperatur der Umgebung durch Leitung oder Strahlung ins Gleichgewicht. Diese aus der Umgebung aufgenommene Wärme ist die Quelle der Energie, die das Ra-Atom dauernd abgibt. Möglicherweise ist das Ra ein so hervorragend schwarzer Körper, daß es auch kurzwellige Ätherwellen absorbiert, für die die übrigen festen und fl. Stoffe durchlässig sind. (Philos. Magazine [6] **13.** 313—16. März.) SACKUR.

Arrigo Mazzucchelli u. **Cesare Barbero**, *Über die elektrolytischen Potentiale einiger Peroxyde.* (Gaz. chim. ital. **36.** II. 675—92. — C. **1906.** II. 745. 1101.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Stoffel, *Untersuchungen über binäre und ternäre Legierungen von Zinn, Blei, Wismut und Cadmium.* Vf. beabsichtigte ursprünglich, ein möglichst einfaches quarternäres System zu studieren. Infolge der Auffindung einer Komplikation beschränkte er die Unters. auf die sechs binären und einige ternäre Systeme. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

1. Binäre Systeme. Diese wurden in einigen Punkten näher studiert. Im wesentlichen werden die Arbeiten früherer Forscher (namentlich KAPP, Diss. Königsberg i. Pr., 1901; HEYCOCK und NEVILLE, Journ. Chem. Soc. London **61.** 911; C. **92.** II. 1061; CHARPY, Bull. Soc. d'Encouragement, Paris **1901.** 220; MATTHIESSEN, Ann. der Physik [2] **110.** 21; C. **60.** 609; MAEY, Ztschr. f. physik. Ch. **38.** 292; C. **1901.** II. 841; SHEPHERD, Journ. of Physical Chem. **6.** 519; **7.** 15; C. **1903.** I. 223 und 435; HERSCHKOWITSCH, Ztschr. f. physik. Ch. **27.** 123; C. **98.** II. 849) zusammengefaßt und diskutiert. Die Schmelzkurven sind, auf At.-% umgerechnet, sämtlich graphisch wiedergegeben. Es wurde gefunden, daß Pb und Sn, ebenso Sn und Cd in beschränktem Maße Mischkrystalle bilden. Die Gemische von Sn und Cd geben unterhalb ihres eutektischen Punktes (177° und 70,59 At.-% Cd) bei etwa 125° eine Umwandlung, welche höchst wahrscheinlich in der B. der Verb. Sn_4Cd besteht. Ein Haltepunkt war stets nur beim Abkühlen erkennbar. Er wurde in dem App. von VAN EYK mit in $^1/_5$° geteiltem Thermometer zu 122° gefunden. Dilatometrisch wurde bei steigender Temperatur von 135—140° ab eine Dilatation gefunden; für genauere Messungen waren die Volumenänderungen zu klein. Indem dilatometrisch die Schmelzerscheinungen von Cd-Sn-Legierungen untersucht wurden, konnte festgestellt werden, daß die Grenze fester Lsg. von Cd in Sn bei der eutektischen Temperatur zwischen 5 und 10 At.-% Cd (bei etwa 8) liegt. Die mkr. Unters. und die Best. der EMK. (mit einem Elektrolyten aus 10 Tln. Anilin, 10 Tln. Pyridin und 6 Tln. CdJ_2) gab keinen Aufschluß über die Konstitution der Sn-Cd-Legierungen. Reines Sn gegen Cd mit Anilin-Pyridinlsg. gab bei 140° einen Potentialunterschied von etwa 50 m/V.

2. Allgemeines über die Erstarrung ternärer Systeme. Vf. bespricht unter Zugrundelegung der Arbeiten von CHARPY (Contribution à la connaissance des Alliages 1902), CARVETH (Journ. of Physical Chem. 2. 209), GEER (Journ. of Physical Chem. 8. 257; C. 1904. II. 170) die Theorie der Erstarrungsvorgänge von geschmolzenen Mischungen dreier Stoffe, welche keine Verb. oder feste Lsg. bilden. Ein näheres Eingehen ist ohne die graphische Darst. im Original nicht möglich; das Gleiche gilt für die folgenden Abschnitte.

3. Unterss. der Sn-Cd-Pb-Legierungen. Abgewogene Mengen Bankazinn, Cd (von MERCK) und Pb (aus Nitrat hergestellt), zusammen etwa 20 g, wurden in einem Reagensrohr unter CO_2 zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurve im App. von VAN EYK mit einem Anschützthermometer aufgenommen. Das Erstarrungsbild dieser Legierungen ist relativ einfach mit einem ternären eutektischen Punkt bei 145° und der Zus. 57 Sn, 21 Pb, 22 Cd in At.-%. Außerdem zeigen die erstarrten Legierungen eine Umwandlung zwischen 118 und 112°, welche nach der Pb-Seite an Intensität abnimmt und am besten der B. der binären Verb. Sn_4Cd zugeschrieben werden kann.

4. Unters. der Sn-Cd-Bi-Legierungen. Vf. diskutiert zunächst nach BAKHUIS ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 384) die zu erwartenden Komplikationen, falls die Verbindung Sn_4Cd sich direkt aus der Schmelze ausscheidet. Außer den Schmelzflächen für die 3 Komponenten muß auch noch eine für die binäre Verb. auftreten.

Der ternäre eutektische Punkt liegt bei 103° und der Zus. 33,2 Sn, 39,3 Bi, 27,5 Cd in At.-%. Die Umwandlung von Sn + Cd in die Verb. Sn_4Cd findet daher noch vor der völligen Erstarrung statt. Die Umwandlungstemperatur wird jedoch durch Bi-Zusatz kontinuierlich erniedrigt, ungefähr bis 100°, woraus zu schließen ist, daß Bi mit der Verb. Mischkrystalle bildet. Ein Teil der Legierungen weist infolgedessen den eutektischen Punkt nicht auf. Die Bi-reicheren erstarren wahrscheinlich zu Cd + Bi + Mischkrystalle von Bi mit Sn_4Cd. Die Mehrheit der erstarrten Legierungen zeigten weiter noch eine Umwandlung zwischen 68 und 78°, die vielleicht der B. einer ternären Verb. zuzuschreiben ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 137—83. 4/4. [26/1.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

G. J. Petrenko, *Über die Legierungen des Silbers mit Blei und Zinn.* Vf. hat die von anderen Forschern erhaltenen Resultate nach TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 289; C. 1906. I. 79) nachgeprüft.

Pb-Ag-Legierungen. 30 g der Metalle wurden unter pulverisierter Kohle zusammengeschmolzen. Pb oxydiert sich dabei nicht. Das Zustandsdiagramm (Zeichnung s. im Original) besteht aus zwei Kurven, die, von den FF. der reinen Metalle ausgehend, sich im eutektischen Punkt bei 303,3° (zwischen 95 u. 100% Pb) schneiden, und der eutektischen Horizontalen, die durch alle Konzentrationen geht. Die von HEYCOCK u. NEVILLE (Philos. Trans. Serie A. 189. 58. [1897]) im Konzentrationsintervall) 90—96% Pb beobachteten zwei Schichten fand Vf. nicht. Ag-reichere Legierungen wurden an der Luft blau; wahrscheinlich wird die Schliff-fläche beim Schleifen mit einer ganz dünnen Pb-Schicht bedeckt, die sich an der Luft allmählich oxydiert. Anzeichen für die B. von Verbb. oder Mischkrystallen konnten nicht aufgefunden werden; es krystallisieren nur reines Ag u. Pb aus.

Die Abweichung der Schmelzkurve von der berechneten sog. „idealen" muß einer Veränderung des molekularen Zustandes eines der Metalle oder beider in der Schmelze zugeschrieben werden (vgl. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II. 1. 303—8).

Sn-Ag-Legierungen. Die Schmelzkurve derselben hat die schon von HEYCOCK und NEVILLE (loc. cit.) ermittelte ungewöhnliche Form. Aus den Verss. (im

Original durch eine Tabelle, 2 Diagramme, 18 Mikrophotographien wiedergegeben) ergibt sich kurz folgendes. Durch Zusatz von Sn wird der F. des Ag erniedrigt. Bis 25 (bezw. 19%) Sn bilden sich homogene Mischkrystalle. Von 25—52% Sn scheiden sich primär Mischkrystalle ab; der gesättigte Mischkrystall (25% Sn und 480°) zerfällt bei der Abkühlung in die Verb. β-Ag_3Sn u. einen anderen gesättigten Mischkrystall mit 19% Sn; β-Ag_3Sn scheidet sich bis ca. 96,5% Sn auch primär ab und wandelt sich bei 232° in α-Ag_3Sn um. Von 96,5% Sn ab krystallisiert Sn primär. Zwischen 27 u. 100% Sn erfolgt bei 220° die eutektische Krystallisation von α-Ag_3Sn u. Sn. Bezüglich der weiteren Einzelheiten, namentlich auch bezüglich der Mikrostruktur der Legierungen muß auf das Original verwiesen werden. Zum Ätzen der Schliffe diente verd. HNO_3, bezw. ammoniakal. H_2O_2. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 200—11. 4/4. [29/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. der Univ.) GROSCHUFF.

G. J. Petrenko, *Über die Legierungen des Silbers mit den Metallen der Eisengruppe (Fe, Ni und Co).* *Nickel* und Ag wurden in einer Gesamtmenge von 20 bis 30 g in schwer schmelzbaren Porzellanröhren im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven unter Umrühren von 1600—700° aufgenommen. Ag löst sich bis zu ca. 4% in geschmolzenem Ni auf unter Erniedrigung des F. des Ni (1484°) auf 1465°. Bei weiterem Ag-Zusatz (bis ca. 90% Ag) tritt Entmischung ein; die Ni-reichere Schicht ist die leichtere. Beim Abkühlen bilden sich bis ca. 4% homogene Mischkrystalle, von ca. 4—90% Ag krystallisiert bei 146,5° die Ni-reichere Schicht unter B. der gesättigten Mischkrystalle mit 3,65% Ag. Bei 961,5° krystallisiert die zweite Schicht als fast reines Ag. Auf den Umwandlungspunkt des Ni bei 330° hat Ag keinen Einfluß.

Eisen und *Kobalt* mischen sich mit Ag bis 1600° gar nicht. Beim Abkühlen findet man stets nur zwei Haltepunkte bei den FF. der betreffenden Komponenten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 212—15. 4/4. [29/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die Identität der vier Einheiten chemischer Wirkung des Kohlenstoffatoms.* Vf. teilt das Material mit, auf Grund dessen er bereits im Jahre 1888 zu der inzwischen in angesehene Lehrbücher der theoretischen Chemie übergegangenen Anschauung gekommen ist, daß die Wirkungseinheiten des C-Atoms gleichwertig sind. Die Unters. erstreckte sich auf Flüchtigkeit, D., n_D, Ausdehnung, Erstarren und F. der 4 möglichen Nitromethane u. Acetonitrile verschiedenen Ursprungs. *Nitromethan* $Kp_{750-760}$. 101—102°, D. α. 1,13745, β. 1,13782, γ. 1,13723, δ. 1,13748, n_D^{20} im Mittel α. 1,39350, β. 1,39345, γ. 1,39358, δ. 1,39348. F. —28,5°. *Acetonitril* $Kp_{747-764}$. 82—83°. D. α. 0,78614, β. 0,78620, γ. 0,78670, δ. 0,78638. n_D^{20}. α. 1,34422, β. 1,34426, γ. 1,34422, δ. 1,34420, F. —44° bis —45°, für die Berechnung der Ausdehnung wurde folgende Formel gewählt:

$$V^t = V_{10}\,(1 + a\tau + b\tau^2), \text{ wo } \tau = t - 10.$$

Es berechnete sich dann aus den Verss. für $CH_3 \cdot NO_2$ a = 0,001147, b = 0,000002356, für $CH_3 \cdot CN$ a = 0,001300, b = 0,000003. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 722—31. Jan. 1907. [1/12. 1906].) LEIMBACH.

Gustave Hinrichs, *Über die Schmelz- und Siedepunkte der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe.* Bezugnehmend auf die Abhandlung von TSAKALOTOS (S. 702) verweist Vf. auf seine eigenen Arbeiten, in denen diese Anomalien als Er-

scheinungen der molekularen Mechanik erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 431. [25/2.*].) DÜSTERBEHN.

Joseph Muset, *Über verschiedene sekundäre Alkohole in C_7 und in C_8. — Alkohole in C_8. — Isopropylbutylcarbinol* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$. B. Aus Isobutyraldehyd und Butylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode. Es bildet sich neben dem durch Reduktion entstandenen Isobutylalkohol Kp. 108° der gesuchte Alkohol Kp. 153—154°, D_{20}. 0,825, n_D = 1,42041, eine farblose Fl., weniger beweglich als Wasser, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, unl. in W., l. in A., Ä. etc. Sein *Acetat* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot C_4H_9$ ist eine farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack, Kp. 172° (alles Hg im Dampf), D_{20}. 0,875, n_D = 1,41664. Beim Erhitzen des Alkohols mit rotem P und Jod entsteht das *Jodid* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHJ \cdot C_4H_9$, Kp. 160—175° und aus diesem wieder beim Erhitzen mit frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ der isomere tertiäre Alkohol, das *Dimethylamylcarbinol* $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C_5H_{11}$, Kp. 161—162°. — *Propylisobutylcarbinol* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$. B. Aus Isovaleraldehyd und Propylmagnesiumbromid. Es entsteht Amylalkohol Kp. 132° durch Reduktion und der gesuchte Alkohol, eine farblose Fl., ein wenig dick, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, Kp. 160°, D_{20}. 0,8207, n_D = 1,42031. Sein *Acetat* $C_3H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_4H_9$, mit Acetylchlorid erhalten, ist eine farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{763}. 178°, D_{18}. 0,880, n_D = 1,41554.

Alkohol in C_7. — Propylisopropylcarbinol $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. B. Aus Isobutyraldehyd und Propylmagnesiumbromid. Farblose, etwas dicke Fl. von angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack, unl. in W. D_{17}. 0,821. Kp_{765}. 141—142°. n_D = 1,41493. Br wird leicht aufgenommen. Sein *Acetat* n.$C_3H_7 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot C_3H_7$ iso. ist eine angenehm riechende, farblose Fl. D_{20}. 0,877. Kp_{765}. 162 bis 163°. Der *tertiäre Alkohol* $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C_4H_9$, in den sich das Propylisopropylcarbinol durch Isomerisation seiner Haloidester nach Analogie mit dem Isopropylbutylcarbinol überführen lassen muß, wurde aus n. Acetylvalerat $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO(OC_2H_5)$ und Methylmagnesiumbromid dargestellt und sd. bei 141—142° unter 755 mm Druck. Er reagiert mit Br erst beim Erwärmen und liefert mit Acetylchlorid kein Acetat, sondern einen HCl-Ester. Kp. 130—135° unter Zers.

Im Anschluß an die voranstehenden Unterss. bespricht Vf. Kp.-Eigentümlichkeiten. Isopropylbutylcarbinol sd. um 8—9° niedriger als sein tertiäres Isomere. Die Aufnahme einer CH_2-Gruppe in n. Kette bedingt für die 4 sekundären Alkohole von $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_3$ an aufwärts eine Kp.-Erhöhung um 15, 14 u. 13°, für die 4 tertiären Alkohole von $(CH_3)_2 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH_3$ an um je 20°. Geht man von den Alkoholen mit 5 C-Atomen aus, so verringern sich die Unterschiede der KpKp. zwischen sekundären und tertiären Alkoholen, werden bei den Verbb. mit 7 C-Atomen Null, um bei den Alkoholen mit 8 C-Atomen das Vorzeichen zu ändern: hier ist der sekundäre Alkohol flüchtiger als sein tertiäres Isomere.

A n h a n g: *Dimethylamylcarbinol*, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, B. 1. durch Isomerisation aus Isopropylbutylcarbinol (siehe oben). 2. Aus n. Capronsäureäthylester u. Methylmagnesiumbromid, Kp. 162°. D_{20}. 0,819. n_D = 1,43031. Mit Acetylchlorid entsteht sein *Chlorid* $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot C_5H_{11}$, eine farblose, bewegliche, stark riechende Fl., unl. in W. und leichter als W. Kp. 140—150° unter teilweiser HCl-Abspaltung. Über KOH-Pulver destilliert, geht das Chlorid vollständig in ein ungesättigtes Octylen, das *Dimethylbutyläthylen*, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$, über, eine farblose, sehr bewegliche, schwach riechende Fl. D_{20}. 0,816. Kp_{765}. 123—125°, die mit heller Flamme brennt und Br aufnimmt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 775—89. Jan. 1907. [12/11. 1906.] Loewen.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Darstellung des Äthylenglykols und einiger anderer Alkohole.* Vf. hat die von HALLER (S. 151) als Alkoholyse der Fette beschriebene Arbeitsweise mit Erfolg zur Darstellung einiger ziemlich schwer zugänglicher Alkohole angewendet. *Äthylenglykol,* $(HO)CH_2\cdot CH_2\cdot(OH)$. Bildung bei ungefähr $^1/_4$-stündigem, leichtem Kochen einer Mischung von 146 g Äthylendiacetin, $H_4C_2\cdot(C_2H_3O_2)_2$, mit 28 g Methylalkohol, der $1^1/_2$% HCl enthält. Bei der Destillation gewinnt man das Äthylenglykol in einer Ausbeute von 90% der Theorie mit Kp_{763}. 196—200°, Kp_{60}. 138—140°. — *Trimethylenglykol,* $(HO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$. Bildung bei $^3/_4$-stündigem Kochen von 75 g Trimethylendiacetat, $(C_2H_3O_2)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(C_2H_3O_2)$, mit 64 g Methylalkohol, der 1—2% HCl aufgenommen hat. Bei der Destillation gehen von 210—222° 31—32 g über, während der Theorie eine Ausbeute von 35,5 g entspräche. — *Trimethylenmonochlorhydrin,* $ClCH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$. Bildung bei $^1/_4$-stündigem Kochen von 70 g Trimethylenchloroacetat und 32 g HCl-Methylalkohol. Ausbeute 85% Kp. 160—165°. — *Brenztraubenalkohol,* $CH_3\cdot CO\cdot CH_2(OH)$. B. bei 1 stdg. Kochen von 22 g des Acetats $CH_3\cdot CO\cdot CH_2(C_2H_3O_2)$ mit 1—2%ig. methylalkoh. HCl. Ausbeute ca. 65%. Kp. 147°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 732—40. Jan. 1907. [1/12. 1906*.]) LEIMBACH.

Walther Peters, *Über Reaktionen bei tiefer Temperatur.* II. Mitteilung. *Sulfide und Carbaminate.* Ebenso wie die Blausäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2782; C. **1906**. II. 1312) verbinden sich auch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bei der Temperatur des Ä.-CO_2-Gemisches mit Basen. Die Verbb. des H_2S bestehen, soweit sie der Analyse zugänglich sind, aus 1 Mol. H_2S und 2 Mol. Base. In der Verb. der CO_2 kommen auf 1 Mol. CO_2 2 Mol., bezw. wie bei dem Propylendiamin 1 Mol. Base. — Die Salze entstehen, wenn man H_2S oder CO_2 in die auf —70° abgekühlte äth. Lsg. der Base eingeleitet, u. den erhaltenen Nd. durch Aufgießen auf Tontellern, die durch fl. Luft gekühlt werden, von dem Lösungsmittel trennt. — Der Versuch, Additionsrkk., die bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelingen, bei tieferer Temperatur auszuführen, wie Addition von J an Glutaconsäureester, von Br an Trithioaldehyd oder Trithioaceton, gelang nicht. — Beim Mischen der auf —70° abgekühlten CS_2-Lsgg. von Jod und PJ_3 scheint eine J-Anlagerung unter B. von PJ_5 einzutreten.

I. Sulfide. *Propylammoniumsulfid.* Krystallflocken; zers. sich bei —10 bis —2°. — *Diäthylammoniumsulfid.* Krystallpulver; zers. sich zwischen —5 u. 0°. — *Triäthylammoniumsulfid.* Zers. sich bei —55 bis —45°. — *Tripropylammoniumsulfid* Krystallpulver, zers. bei —50 bis —40°. — *a.-Dimethylhydrazoniumsulfid.* Pulver, zers. sich zwischen —50° und —40°. — *Pentamethylendiammoniumsulfid.* Sehr unbeständig. — *Piperidiniumsulfid.* Nadeln; zersetzt sich zwischen —5 und 0°. — *Coniiniumsulfid.* Pulver, zers. sich zwischen —12 und —7°.

II. Carbaminate. *Diäthylammoniumcarbaminat.* Prismen, zersetzt sich zwischen —25 u. —15°. — *Propylendiammoniumcarbaminat* (I.). Flocken, zers. sich

I. $CO\left<\begin{matrix}O\cdot NH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\\ NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_3\cdot O\end{matrix}\right>CO$ II. $CO\left<\begin{matrix}O\cdot NH_3\cdot [CH_2]_5\cdot NH\\ NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH_3\cdot O\end{matrix}\right>CO$

gegen —40°. — *Pentamethylendiammoniumcarbaminat* (II.). Flocken, werden bei ca. 10° klebrig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1478—82. 13/4. [16/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Maximilian Samec, *Zur Kenntnis des Trimethylacetaldehyds.* Trimethylacetaldehyd entsteht aus Trimethylacetylchlorid mit Natriumamalgam oder Tertiärbutylchlorid und Ameisensäuremethylester nach GRIGNARD (BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1108; C. **1904**. I. 1644) oder durch trockene Dest. von

trimethylessigsaurem und ameisensaurem Ba nur in sehr schlechter Ausbeute. Vf. erhielt den Aldehyd aus Tertiärbutylcarbinol mit 45% Ausbeute, doch ist das Carbinol selbst über die Mg-Verb. des Tertiärbutylbromids nur mit ca. 4% Ausbeute darstellbar.

Zur Darst. des *Tertiärbutylcarbinols* gibt man zu einer Lsg. von tertiärem Butylbromid in der 10-fachen Menge absol. Ä. trockenes Mg-Pulver unter Eiskühlung in kleinen Portionen, versetzt mit Paraformaldehyd, läßt unter 15° eine Woche stehen, zers. das Reaktionsprod. vorsichtig mit W., wobei Isobutylen entweicht, und trennt das Carbinol durch fraktionierte Dest. von gleichzeitig entstandenen polymeren KW-stoffen. Angenehm terpenartig riechende M., F. 48°, Kp_{18}. 113°. — Durch vorsichtige Oxydation mit Dichromat und H_2SO_4 und Fraktionierung erhält man *Trimethylacetaldehyd*, $C_5H_{10}O$ = $(CH_3)_3C \cdot CHO$ (leichtbewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. 74°; gibt beim Stehen an der Luft Trimethylessigsäure), *Methylisopropylketon*, $C_5H_{10}O$ = $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 95°, und *Trimethylessigsäuretrimethyläthylester*, $C_{10}H_{20}O_2$, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp. 165°. (LIEBIGs Ann. **351**. 255—62. 22/2. 1907. [31/5. 1906.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab. [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

E. Jungfleisch u. M. Godchot, *Über den Lactylmilchsäureäthylester. Milchsäureäthylester* geht, wenn er 7—8 Stdn. im Rohr auf 250° erhitzt wird, im Sinne der folgenden Gleichungen unter Abspaltung von A. in ein Gemisch von *Lactylmilchsäureäthylester* u. *d-* + *l-Dilactid* über:

$$2CH_3 \cdot CHOH \cdot COOC_2H_5 = C_2H_5OH + CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5,$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \\ C_2H_5 \cdot OOC\text{——}\overset{|}{C}H \cdot CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH\text{—}COO \\ \overset{|}{C}OO \cdot \overset{|}{C}H \cdot CH_3 \end{array} + C_2H_5OH.$$

Die B. des Lactylmilchsäureesters und Dilactids ist infolge der Umkehrbarkeit der Rk. eine begrenzte. — *Lactylmilchsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, farblose Fl. von äth. Geruch, Kp_{18}. 110—120°, Kp. 215—220°, D^0. 1,096, Mol.-Gew. 199 (Theorie 192) scheint identisch zu sein mit dem Dilactylsäuremonoäthylester von WÜRTZ und FRIEDEL aus Chlorpropionsäureester und Kaliumlactat. Gegen k. W. ist der Lactylmilchsäureester ziemlich beständig, durch h. W. wird er, vor allem in Ggw. eines Alkalis, verseift. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 425—27. [25/2.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Raske, *Gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure und Asparaginsäure.* WALDEN und LUTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2795; C. **98**. I. 196) haben bei der Einw. von methylalkoh. NH_3 auf l-Brombernsteinsäure ein krystallisiertes, durch Barytwasser in NH_3 und Äpfelsäure spaltbares Prod. erhalten, für welches Vf. empfiehlt, die schon diskutierte Formel eines Äpfelsäuremonoamids wieder in Betracht zu ziehen. Den Vff. ist es jetzt bei der Wiederaufnahme obiger Verss. gelungen, aus l-Brombernsteinsäure, die aus gewöhnlicher l-Asparaginsäure dargestellt war, mittels NH_3 d-Asparaginsäure, analog dem Verlauf der Rk. bei dem aktiven Alanin und Leucin, zu erhalten. Daß die Asparaginsäure in bezug auf die WALDENsche Umkehrung (vgl. S. 876) den einfachen Aminosäuren in der Tat gleich ist, beweist das Verhalten des Esters, der mit Br und NO in d-Brombernsteinsäureester verwandelt wird. Die Übergänge sind also hier folgende:

l-Asparaginsäure ⟶ (NOBr) ⟶ l-Brombernsteinsäure
l-Asparaginsäureester ⟶ (NOBr) ⟶ d-Brombernsteinsäureester,

und man muß wie a. a. O. annehmen, daß die WALDENsche Umkehrung im ersten Falle, d. h. bei der freien Asparaginsäure eintritt. — Für die Deutung des *Überganges von Aminosäuren in Halogensäuren* durch Br und NO dürfte die Beobachtung wichtig sein, daß der Ablösung der NH_2-Gruppe durch das NO die B. von Perbromiden vorausgeht. Bei der Asparaginsäure und ihrem Äthylester sind es Dibromide der bromwasserstoffsauren Salze, wie die Vff. durch Elementaranalyse und durch jodometrische Best. des addierten Br beweisen konnten.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres s. Original. — Aus *l-Brombernsteinsäure und wss. NH_3* bei —40 bis —50°, dann bei +3 bis +5° und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur entstanden neben anderen Prodd. d-Asparaginsäure und Äpfelsäure. — *Dibromid des bromwasserstoffsauren l-Asparaginsäureäthylesters*, $C_8H_{16}O_4NBr_3$; aus 4 g l-Asparaginsäureäthylester, gel. in 20 ccm HBr von 20%, und Brom unter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Rotgelbe Krystallmasse, schm. beim Erwärmen unter gleichzeitiger Zers. und Entw. von Brom, bei höherer Temperatur entsteht auch HBr, ll. in A. und Ä., verwandelt sich mit W. in ein gelbrotes Öl; gibt mit NO d-Brombernsteinsäureäthylester. — *Dibromid des l-Asparaginsäurebromhydrats*, $C_4H_8O_4NBr_3$; aus 4 g Asparaginsäure, gel. in 8 g HBr von 48%, und 6 g Br in der Kältemischung; glänzende, braune, nadel- oder prismenförmige Krystalle, verlieren unter 0° langsam Br; werden über 0° farblos unter B. von bromwasserstoffsaurer Asparaginsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1051—57. 23/3. [6/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

H. Kiliani und **O. Matthes**, *Über α,γ-Dioxyglutarsäuren*. Die Isosaccharinsäure gibt bei der Oxydation mit HNO_3 die α,γ-Dioxypropan-α,α,γ-tricarbonsäure, $(CO_2H)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 631); diese spaltet CO_2 unter B. von *α,γ-Dioxyglutarsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2516) ab, und zwar können, was bisher übersehen worden ist (KILIANI, HEROLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2671; C. **1905**. II. 1087), zwei isomere SS. entstehen. In der obigen Tricarbonsäure ist nur das γ-Kohlenstoffatom asymm.; durch die Abspaltung der CO_2H-Gruppe erhält auch das α-Kohlenstoffatom die gleiche Eigenschaft; es können je nach der ursprünglichen (noch nicht festgestellten) Konfiguration der dreibasischen S. entstehen:

Ia.		Ib.		IIa.		IIb.
COOH		COOH		COOH		COOH
HC·OH		HO·CH		HC·OH		HO·CH
CH_2	neben	CH_2	oder	CH_2	neben	CH_2
HC·OH		HC·OH		HO·CH		HO·CH
COOH		COOH		COOH		COOH.

Ia und IIb sind identisch u. gemäß des symm. Baues ihres Moleküls inaktiv; Ib u. IIa sind optische Antipoden. Demnach ist bei der erwähnten CO_2-Abspaltung ein Gemisch von zwei α,γ-Dioxyglutarsäuren, und zwar der inaktiven Mesosäure und einer der beiden aktiven SS. zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch den Vers. bestätigt.

Die *α,γ-Dioxy-α,α,γ-tricarbonsäure* u. ihr Ca-Salz wurde in der von KILIANI u. HEROLD beschriebenen Weise dargestellt. Zur Abspaltung der CO_2 wurde die S. 7—8 Stdn., statt wie bisher 2½ Stde., mit ca. 50%ig. HCl gekocht. — Die *α,γ-Dioxyglutarsäuren* wurden in wss. Lsg. zunächst durch NaOH in die Na-Salze übergeführt und aus diesen durch Fällen mit $CaCl_2$ bei einer Verd. von 1 : 30 als Ca-Salze getrennt. Das Ca-Salz (*A*) der inaktiven S. schied sich sofort ab, während das leichter l. Salz (*B*) der aktiven S. durch Eindampfen der Mutterlauge von *A*

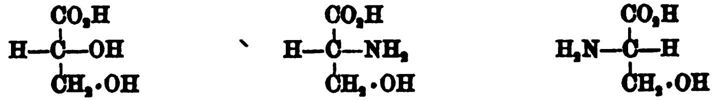
und Fällen mit A. erhalten wurde. — Die aus dem Salze *A* gewonnene *Lactonsäure*, $C_5H_8O_5$, ist inaktiv und identisch mit der von KILIANI und HEROLD beschriebenen, schm. bei 167—168°, krystallisiert aber entgegen den früheren Angaben wasserfrei. Zn-, Ca- u. Cu-Salz haben die früher beschriebenen Eigenschaften. — $Ag_2 \cdot C_5H_6O_6$. Nadeln. — Saures Brucinsalz, $2(C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_5H_8O_6) + H_2O$. An den Enden zugespitzte Säulen, schm. bei 238° unter Zersetzung, reagiert stark sauer, $[\alpha]_D = -29{,}3°$ (0,3068 g in 15 ccm W.). — Neutrales Brucinsalz, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2C_5H_8O_6$. Beiderseits zugespitzte Blättchen aus wss. A. durch Ä., F. 222—223°.

Die aus dem Salze *B* erhaltene Säure, $C_5H_8O_6$, krystallisiert sehr leicht u. ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +3{,}9°$ (0,9904 g in 15 ccm W.). Sie enthält im Gegensatz zu der inaktiven S. keinen Lactonring. — $Ca \cdot C_5H_6O_6$. Blättchen. — $2Zn \cdot C_5H_6O_6 + 7H_2O$. Einseitig zugespitzte Säulen, geht beim Trocknen bei 100° in das Salz $Zn \cdot C_5H_6O_6 + H_2O$ über. — $Cu \cdot C_5H_6O_6$. Blaugrüne Pyramiden. — Ag-Salz. Rosettenförmig angeordnete Säulen. — Chininsalz, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2C_5H_8O_6 + 4H_2O$. Nadeln, F. 156°. — Saures Brucinsalz. Säulen; enthalten 3 $^1/_2$ Mol. Krystallwasser; F. 151°, reagiert sauer; $[\alpha]_D = -24{,}4°$ (0,2766 g in 15 ccm. W.). — Neutrales Brucinsalz. Schräg abgeschnittene Säulen, enthalten 7 Mol. Krystallwasser; F. 128—129° (lufttrocken), 203° (bei 100° getrocknet). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1238—42. 13/4. [5/3.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Peter Bergell, *Über neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* Vf. stellte Verbb. dar, in denen 2 Aminosäuren mit ihren Carboxylgruppen durch eine Ammoniakgruppe anhydridartig, nach dem Typus $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO—NH—CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ verknüpft sind. Die Synthese gelingt in folgender Weise. Chloracetonitril, aus Chloracetamid durch Erhitzen mit P_2O_5 erhalten, reagiert mit Monochloressigsäure unter Bildung von *Dichlordiacetimid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot C{:}N + HOOC \cdot CH_2 \cdot Cl = Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2Cl$; dieser Chlorkörper liefert bei Behandlung mit NH_3 das gut krystallisierende Hydrochlorat von der Zus. $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot NH_2$; diese Verb. liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Ag_2O die gleichfalls gut krystallisierende freie Base $NH_2 \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Dichlordiacetimid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot Cl$. Molekulare Mengen von Chloracetonitril (Kp. 124°) und trockene Monochloressigsäure werden im Einschlußrohr 48 Stunden auf genau 110° im Schüttelofen erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Rohrinhalt krystallinisch; wird mit Ä. gewaschen. Aus Aceton umkrystallisiert millimeterlange Nadeln; F. 195°. Ausbeute 67% der Theorie. — *Salzsaures Diglycinimid*, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — 7,2 g Dichlordiacetimid werden $^1/_2$ Stunde mit 50 ccm 25%ig. NH_3 gekocht, im Vakuum zur Trockene verdampft. Die 9,5 g Rückstand wurden mit 15 ccm W. aufgenommen, mit 125 ccm absol. A. gefällt, abgesaugt. Die Ndd. (3,5 g) werden in 15 ccm W. gelöst und 35 ccm h. absol. A. hinzugefügt, sofort filtriert; beim Abkühlen scheidet der Körper (0,8 g) krystallinisch ab. F. 234—238°. Ist ll. in W., schwerer l. in A., unl. in Aceton, Ä., Chlf. — *Diglycinimid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot NH_2$. 0,5 g des reinen Hydrochlorats werden in 10 ccm W. gel. mit der berechneten Menge frisch gefällten Ag_2O umgesetzt, filtriert. Die stark alkal. Fl. im Vakuum bei 40—45° eingedampft, mit wenig W. und A. aufgenommen. Im Exsiccator über H_2SO_4 erstarrt der Rückstand zu strahligen Krystallen. Krystallwasserfrei, F. 138° (unkorr.). Die freie Base ist zersetzlicher als das Hydrochlorat. Ist etwas ll. in W. und in A. als das Hydrochlorat, gleichfalls wl. in Aceton und Ä. — Phosphorwolframsäure erzeugt in den Lsgg. der Base und des Hydrochlorats einen voluminösen, im Überschuß des Fällungsmittels wieder l. Nd. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 207—12. 6/4. [11/2.]) RONA.

Emil Fischer und **Walter A. Jacobs**, *Über die optisch-aktiven Formen des Serins, Isoserins und der Diaminopropionsäure.* Wie beim Serin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2942; C. **1906**. II. 1396) gelang es den Vff., auch Isoserin und Diaminopropionsäure zu zerlegen, u. zwar mittels der Alkaloidsalze der Benzoylverbb. Sie bezeichnen die isomeren Formen vorläufig wieder nach dem Drehungsvermögen der freien Aminosäuren in wss. Lsg. als d- u. l-Verb. Von der Diaminopropionsäure haben die Vff. nur die reinen Hydrochloride dargestellt. Das l-Serin bietet das Mittel, die Konfiguration der gewöhnlichen Aminosäuren, z. B. des Alanins festzustellen. Da der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl mittels salpetriger S. als optisch-normale Rk. erkannt und keine WALDENsche Umkehrung zu befürchten ist (vgl. S. 876), so haben die Vff. die Rk. auf aktives Serin angewandt. Sie erhielten so aus d-Serin reichlich l-Glycerinsäure, deren Konfiguration durch NEUBERG und SILBERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 134; C. **1905**. I. 1088) festgestellt ist. Daraus ergeben sich folgende Formeln für die aktiven Serine:



l-Glycerinsäure — d-Serin — l-Serin (natürl. Serin).

In entsprechender Weise erhielten die Vff. aus l-Isoserin ein krystallisiertes Calciumsalz, welches das Drehungsvermögen des d-glycerinsauren Calciums zeigte. Die Ausbeute war aber so gering, daß der Vers. an Beweiskraft verliert. — Das Hydrochlorid des Serinmethylesters wird beim Schütteln mit Acetylchlorid u. PCl_5 in ein schön krystallisierendes Prod. verwandelt, das die Vff. für das *Hydrochlorid des β-Chlor-α-aminopropionsäureesters*, $ClCH_2 \cdot CH(NH_2 \cdot HCl) \cdot CO_2CH_3$, halten; mittels dieser Verb. hoffen die Vff., Serin einerseits mit der Diaminopropionsäure u. dem Cystin, andererseits mit Alanin und vielleicht höheren Aminosäuren verknüpfen zu können.

Experimenteller Teil. Die ausführlichere Beschreibung der Verss. muß im Original nachgesehen werden. — *Benzoyl-dl-isoserin*, $C_{10}H_{11}O_4N$; aus 70 g dl-Isoserin, gelöst in 670 ccm $^1/_1$-n. NaOH, beim Schütteln mit 300 g Benzoylchlorid und 2000 ccm 4-n. NaOH bei 0°. Zugespitzte, öfters büschelförmig vereinigte Prismen (aus 2 Tln. h. W.), mkr. Nadeln (aus h. A.), F. 151° (korr.), sll. in h. W. und A., swl. in Ä., Chlf. und Bzl., fast unl. in Lg. — Ba-Salz; kleine, häufig büschelförmig verwachsene Prismen (aus h. W.). — Cu-Salz; fast farblose, häufig zu Büscheln vereinigte Blättchen. — Zur Trennung in die Komponenten wurde Brucin angewandt. — *Brucinsalz von Benzoyl-l-isoserin*, farblose, büschel- oder sternförmig vereinigte Nadeln (aus warmem A.). — *Benzoyl-l-isoserin*, $C_{10}H_{11}O_4N$; aus dem Brucinsalz u. NaOH. Rechtwinklige Prismen (aus W. oder h. Essigester), F. 107—109° (korr.); sll. in A.; schwer l. in Aceton, Ä. und k. Bzl., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +10,52° (±0,1°). — Ba-Salz, wl. — Cu-Salz, wl. — *l-Isoserin*, $C_3H_7O_3N$; aus 20 g Benzoyl-l-isoserin und 300 ccm HBr von 30°/₀ bei vierstündigem Kochen. Farblose, vielfach wetzsteinförmige, fade schmeckende Krystalle (aus 2 Tln. W.), F. 199—201° (korr.) unter Gasentw., l. in 4—5 Tln. W. von 0°; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —32,58° (±0,1°) und —32,12° (±0,2°). — *Chininsalz des Benzoyl-d-isoserins;* farblose, lange Nadeln. — *Benzoyl-d-isoserin;* Eigenschaften wie die l-Verb.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —10,12°. — *d-Isoserin;* aus der Benzoylverb. wie bei l-Isoserin. Eigenschaften wie l-Isoserin; $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = +32,44°. — *Chinidinsalz der Dibenzoyl-d-diaminopropionsäure;* farblose, glänzende Nadeln, l. in h. A. — *Dibenzoyl-d-diaminopropionsäure*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$; aus dem Chinidinsalz und NaOH; feine, zu Büscheln vereinigte, rhombenähnliche Blättchen (aus h. W.), mkr.

prismenähnliche, vielfach sternförmig verwachsene Formen (aus h. Essigester), F. 171—172° (korr.), ll. in A., Aceton und Eg., wl. in Ä., Bzl. und k. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkal. Lsg. = —35,76. — *Dibenzoyl-dl-diaminopropionsäure*, F. 205—207° (korr.). — *d-Diaminopropionsäure;* aus 14 g Dibenzoyl-d-diaminopropionsäure bei 4-stünd. Kochen mit 210 ccm HCl von 17%; $[\alpha]_D^{20}$ in salzsaurer Lsg. = +25,09° (±0,1°). — HCl-Salz, $C_3H_9O_2N_2Cl$; ziemlich lange, vielfach stern- und büschelförmig verwachsene Krystalle (aus w. W.), bräunt sich gegen 230°, F. gegen 245° (korr.) unter Zers., l. bei 26° in 17,8 Tln. W., leichter l. in verd. Säuren und Alkalien. — *Chininsalz der Dibenzoyl-l-diaminopropionsäure;* lange, weiße Nadeln (aus A. + W.). — *Dibenzoyl-l-diaminopropionsäure;* Eigenschaften wie die d-Verb.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkal. Lsg. = +35,89° (±0,1°). — *l-Diaminopropionsäure;* $[\alpha]_D^{20}$ in salzsaurer Lsg. = —24,98° (±0,1°); die Drehung wird durch CO_2 stark beeinflußt. — *Calciumsalz der l-Glycerinsäure*, $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$; zugespitzte Prismen (aus W. + A.); $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +12,94°. — *Ca-Salz der d-Glycerinsäure;* $[\alpha]_D^{20}$ = —14,06° (±0,4°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1057—70. 23/3. [12/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Hans Euler, *Fermentative Spaltung von Dipeptiden.* Um die chemische Dynamik der Trypsinwrkg. zu studieren, ließ Vf. zunächst aktivierten Pankreassaft auf *Alanylglycin* wirken. Das Dipeptid wird innerhalb ziemlich weiter Grenzen asymmetrisch nach den Gesetzen zerlegt, die die Theorie für katalytische Rkk. 1. Ordnung fordert; innerhalb gewisser, vom Konzentrationsverhältnis Ferment : Dipeptid abhängiger Grenzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Enzymkonzentration. Ferner wurde die Spaltungsgeschwindigkeit des *Glycylglycins* durch *Erepsin* mittels Leitfähigkeitsmessung studiert. Bei diesen Verss. ergab es sich zunächst, daß die Spaltungsgeschwindigkeit in hohem Grad von der Alkalinität der Lsg. abhängig ist. (Siehe Original.) Die Spaltung des Glycylglycins erwies sich als eine Rk. erster Ordnung; die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten *K* bleiben unter günstigen Umständen bis zum Ablauf der halben Rk. konstant. In den meisten Fällen tritt, hauptsächlich infolge Zerstörung des Erepsins, schon nach ca. $^1/_2$ Stde. eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Die Hemmung der letzteren durch auftretende Spaltprodd. spielt hingegen eine untergeordnete Rolle, was darauf zurückzuführen ist, daß die Spaltprodd. vom Enzym nicht mehr angegriffen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für gewisse Konzentrationsverhältnisse Ferment : Substrat von der Konzentration des Peptids nur wenig abhängig. Bei kleiner Fermentmenge steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Substratkonzentration. Was den Einfluß der Fermentkonzentration betrifft, so waren in den meisten der untersuchten Konzentrationsverhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional der Enzymkonzentration. Bei kleinen Fermentkonzentrationen steigt *K.* viel schneller als die Fermentkonzentrationen. — Bei relativ großen Fermentkonzentrationen treten Abweichungen von der Proportionalität im Sinne der SCHÜTZschen Regel ein, doch sind Schlüsse aus diesen sehr schnell verlaufenden Rkk. nicht zu ziehen. — Eingangs erwähnt Vf., daß *dl-Leucylglycin* von Pankreatin (Rhenania) viel schneller als durch den Pankreassaft gespalten wird (vgl. E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3103; C. **1904**. II. 1210) was auf die Ggw. von Erepsin zurückzuführen ist. In der Tat wurde aus Dünndarmschleimhaut von Schweinen wie aus Lupinensamen dargestelltes Erepsin außerordentlich stärker wirksam als Pankreassaft gefunden (vgl. E. ABDERHALDEN u. Y. TERUUCHI, Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 21; C. **1906**. II. 1446; E. ABDERHALDEN u. A. SCHITTENHELM, Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 26; C. **1906**. II. 1446). (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 213—25. 6/4. [20/2.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.) RONA.

Gabriele Landini, *Einfluß des Formaldehyds auf das Drehungsvermögen der Glucose und die Theorie der Multirotation.* Fügt man zu einer Lsg. von *Rohrzucker* eine Lsg. von Salzsäure und *Formaldehyd*, so geht der Drehungswinkel nicht so weit herunter, als die Drehung der entsprechenden Menge Invertzucker beträgt, u. die mit der experimentell gefundenen Enddrehung berechneten monomolekularen Konstanten steigen nach einigen Minuten langsam an. Die Drehung von Rohrzuckerlsg. + Formaldehyd steigt an, obwohl das Formalin ein wenig S. enthält. Der Vf. prüft daher die Wrkg. des Formaldehyds auf *Glucose* u. findet, daß Glucose, die schon die Enddrehung besitzt, unter dem Einfluß des Formaldehyds eine anwachsende Drehung zeigt. Eine streng monomolekulare Rk. liegt nicht vor. Etwa den gleichen Anstieg erhält man, wenn man der Glucoselsg. so viel S. zusetzt, als das angewandte Formaldehyd enthält. Verss. mit frischen Glucoselgg. u. Formaldehyd mit verschiedenem Säuregehalt geben Kurven, deren Gang nicht einwandsfrei für die Rk. Glucose $\alpha \longrightarrow$ Glucose β spricht. JUNGIUS' Hypothese (Ztschr. f. physik. Ch. **52**. 97; C. **1905**. II. 225), daß es sich um eine Rk. $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ handelt, erlaubt eher eine Erklärung. Dann könnte man annehmen, daß eine der beiden reagierenden Stoffe oder beide mit Formaldehyd neue Verbb. geben, die sich mit meßbarer Geschwindigkeit bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 52 bis 58. 6/1. Florenz. Physik. Lab. des R. Ist. di Stud. sup.) W. A. ROTH-Greifsw.

Carl Neuberg, *Zur Kenntnis der Raffinose. Abbau der Raffinose zu Rohrzucker und d-Galaktose.* Während hydrolysierende Agenzien rein chemischer Natur wie auch die bis jetzt untersuchten Fermente oder lebende Organismen die Raffinose derart spalten, daß bei gemäßigter, kurzdauernder Einwirkung zunächst Fructose und Melibiose gebildet wird, bei stärkerer Einwirkung Fructose, Galaktose und Glucose entstehen, ist es Verfasser gelungen, in dem *Emulsin* ein Enzym aufzufinden, daß die Raffinose in anderer Richtung, zu d-Galaktose und zu Rohrzucker, abbaut. Läßt man gereinigtes Emulsin auf eine ca. 10%ige wss. Raffinoselsg. einwirken, so reduziert die Fl. schon nach einigen Stunden FEHLINGsche Lsg. Das Maximum des Reduktionsvermögens stellt sich erst nach einigen Tagen ein. Durch Best. des Reduktionsvermögens wurde gefunden, daß höchstens ein Drittel der in der Raffinose enthaltenen Monosaccharide als reduzierender Zucker auftritt; der reduzierende Anteil konnte (durch Überführung in das d-Galaktose-Methylphenylhydrazon F. 191°) als d-Galaktose identifiziert werden, neben der kein anderes Monosaccharid vorhanden war. Zur Isolierung des nicht reduzierenden Disaccharids wurde das Reaktionsprod. eingedampft, die sich ausscheidenden Eiweißmassen abfiltriert, mit mehr als der für ein Molekül Monosaccharid berechneten Menge Methylphenylhydrazin versetzt, vom ausgeschiedenen d-Galaktose-Methylphenylhydrazin abfiltriert, die Mutterlauge zur Entfernung des überschüssigen Methylphenylhydrazins ausgeäthert, mit Knochenkohle entfärbt und zum Sirup eingedampft. Die noch vorhandene unveränderte Raffinose wurde diesem mit h. Methylalkohol entzogen, der Rückstand zur Entfernung der N-haltigen Prodd. in der Kälte mit Phosphorwolframsäure versetzt, sofort abfiltriert und das in der von der Phosphorwolframsäure befreiten Lsg. befindliche Disaccharid in eine feste Barytverb. übergeführt, diese mit CO_2 und etwas Ammoniumcarbonat zerlegt und eingeengt, der resultierende Sirup in h. A. von 98% gel., der beim freiwilligen Verdunsten eine dicke Krystallmasse lieferte. Aus verd. A. umkrystallisiert, erwies sich die Substanz in allen Eigenschaften als mit *Rohrzucker* identisch. Durch die Isolierung des Rohrzuckers in Substanz ist die Ggw. eines Saccharosekomplexes in der Raffinose sicher bewiesen, und die Raffinose kann als das *β-Galaktosid des Rohrzuckers* oder auch als *Fructosid der Melibiose* bezeichnet werden. Ein anderes wie Emulsin auf Raffinose wirkendes Ferment konnte bisher nicht sicher nachgewiesen werden; die

beschriebene Zerlegung des Rohrzuckers ist daher eine charakteristische Emulsinwrkg., die zur Erkennung kleinster Raffinosemengen benutzt werden kann (siehe das folgende Referat). Über die physiologischen und technischen Probleme, die mit der Überführung der Raffinose in Rohrzucker zusammenhängen, siehe Original. (Biochem. Ztschr. 3. 519—534. 25/3. [5/2.] Berlin. Chem. Abt. des patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Carl Neuberg und **Fritz Marx**, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Raffinose.* Das Verf. zur Erkennung der Raffinose beruht auf ihrer Spaltbarkeit durch Emulsin (vgl. das vorstehende Referat) und ist anwendbar in allen Fällen, bei denen Raffinose neben nichtreduzierenden Zuckerarten vorhanden ist, namentlich bei dem praktisch wichtigen Fall des Nachweises von Raffinose im Rohrzucker. Da letzterer gegen Emulsin absolut beständig ist, so zeigt das Auftreten einer Reduktion nach Behandlung eines Rohrzucker-Raffinosegemisches mit Emulsin, die von der Abspaltung von Galaktose herrührt, mit großer Schärfe die Raffinose an. Die Hydrolyse von Raffinose durch Emulsin geht auch bei einem sehr großen Überschuß an Rohrzucker (100—250 Teilen Rohrzucker und ein Teil Trisaccharid) vor sich. Die Wrkg. des Emulsins erfolgt auch bei der schwach alkal. Rk. des technischen Rohrzuckers; es empfiehlt sich jedoch, alkal. Lsgg. zu vermeiden und vor der Einw. des Emulsins neutrale Rk. gegen Phenolphthalein herzustellen. Zur Darst. eines einwandfreien Emulsins schüttelt man 10 g käufliches Emulsin mit 100—200 ccm W. unter Zusatz einiger Tropfen Toluol zwei Stunden auf der Maschine, läßt 24—36 Stunden stehen und versetzt dann die klar filtrierte Lsg. mit dem vierfachen Volumen absol. A., sammelt die flockige Ausscheidung nach einer halben Stunde auf einem Filter und wäscht sie mit A. und Ä. aus. Das so gereinigte Präparat reduziert weder an sich, noch bei der Digestion mit W., spaltet aber gut und ist haltbar. (Biochem. Ztschr. 3. 535—38. 25/3. [5/2.] Berlin. Chem. Abt. des patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Carl Neuberg und **Fritz Marx**, *Reduktionen in der Zuckerreihe mittels metallischen Calciums.* Um die Schwierigkeiten der Reduktion mittels Natriumamalgams zu umgehen, wendeten Vff. an Stelle dieses das metallische Calcium, in Form von Drehspänen, wie auch das Calciumamalgam an. Zur Darst. von größeren Mengen von Calciumamalgam im offenen Gefäß ohne Schüttlung erwärmt man eine geräumige Reibschale aus dickem Porzellan langsam in einem Trockenschrank auf ca. 100°, füllt sie nun mit der nötigen Menge Hg, trägt danach etwas Ca ein und verreibt mit einem gleichfalls angewärmten Pistill. Dabei tritt die Amalgambildung fast sofort ein und schreitet durch die Selbsterwärmung auch beim Eintragen der Hauptmenge schnell fort. Verwendet wurde ein ca. 3%ig. Amalgam. Das sich bildende $Ca(OH)_2$ kann durch gleichzeitiges Einleiten von CO_2 oder nach Beendigung der Reduktion durch Oxalsäure, Ammoniumcarbonat etc. quantitativ entfernt werden. Vff. beschreiben die Anwendung des Verf. für die Darst. teils bekannter Substanzen, teils eines noch nicht bekannten Alkohols, *Lactobiotit* genannt, aus dem Milchzucker. Bei der Reduktion von d-Glucose zu d-Sorbit wurden 5 g reiner Traubenzucker in 200 ccm W. gel. und unter heftigem Turbinieren in kleinen Mengen — daß keine Erwärmung stattfindet — mit Calciumdrehspänen versetzt, währenddessen dauernd ein lebhafter Strom von CO_2 durch die zu reduzierende Fl. geleitet wird, wodurch die Rk. annähernd neutral bleibt. Die Reduktion ist in etwa 4—5 Stunden bei einem Verbrauch von 25—30 g Ca vollendet. Das Filtrat vom Calciumcarbonat wird auf dem Wasserbad eingeengt, der Sirup mit h. A. extrahiert. Ähnlich verfährt man bei der Reduktion der d-Galaktose zu Dulcit; aus dem alkoh. Extrakt scheidet sich nach der Verdunstung der Dulcit direkt ab. Ausbeute aus

5 g d-Galaktose 4 g. Die **Reduktion von d-Glucosoxim zu d-Glucamin** geschieht in gleicher Weise. Der beim Verdunsten des alkoh. Auszuges zurückbleibende Sirup wurde mit frisch gefälltem Cuprihydroxyd behandelt und so das *Glucaminkupfer*, $C_6H_{11}O_5NCu_2$, gewonnen; krystallisiert aus h. W. in hellblauen Blättchen. Weitere Identifizierung durch das *Glucaminpikrat*, $C_6H_{15}NO_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Nadeln, F. 135—136°. **Reduktion von Milchzucker zu Lactobiotit.** 5 g reiner Milchzucker werden in 200 ccm W. gelöst und unter Durchleiten von CO_2 und gleichzeitigem Turbinieren mit kleinen Mengen Calciumamalgam versetzt; die Menge des letzteren beträgt einen großen Überschuß über die Theorie, es war daher nötig, mehrfach vom Hg-Carbonatschlamm abzusaugen, bei neutraler Rk. einzuengen und wieder zu reduzieren. Zur Entfernung der sich dabei bildenden Verunreinigungen sauren Charakters wird das gel. Calcium durch Behandlung mit Oxalsäure oder in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat gefällt, man filtriert und dampft bei niederer Temperatur ein. Durch wiederholtes Ausziehen des resultierenden Sirups mit h. A. und Fällung mit Ä. und schließliches Krystallisierenlassen aus h. A. erhält man endlich reinen *Lactobiotit*. Die Ausbeute übersteigt $^1/_2$ g nicht. Der *Lactobiotit* bildet farblose, weiße Krystallmasse, ohne scharfen F., bräunt sich von ca. 200° an, bei 280° noch nicht geschmolzen, hierbei entsteht eine geringe Menge eines weißen Sublimats. Schmeckt schwach süß mit bitterem Nachgeschmack, reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wohl aber nach dem Kochen mit SS., wohl infolge Spaltung in d-Galaktose und in d-Sorbit. Zus. $C_{12}H_{24}O_{11}$. Ist in W. ll., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. und in Benzolkohlenwasserstoffen. Der Lactobiotit ist der erste, in reinem, krystallisiertem Zustande erhaltene Alkohol eines Disaccharids. (Biochem. Ztschr. **3**. 539—45. 25/3. [5/2.] Berlin. Chem. Abt. des patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Luigi Mascarelli u. Medardo Martinelli, *Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Jododerivate. Jodobenzol*, $C_6H_5JO_2$, bei 210° sich zers., ergab kryoskopisch in Ameisensäure ein Mol.-Gew. 207,3—217,3, ber. 236, *o-Jodotoluol*, $C_7H_7JO_2$, bei 210° sich zers., 182,9—188,1, ber. 250,0; *m-Jodotoluol*, bei 220° sich zers., 178,4—217,4, und *p-Jodotoluol*, bei 225° sich zers., 219,9—220,8. — Es wurden also durchweg zu niedrige Zahlen erhalten, u. wahrscheinlich ist dies auf Dissoziationserscheinungen, wie bei den den Jodoverbb. analogen Nitroverbb., $C_6H_5NO_2$ (vgl. BRUNI, Gaz. chim. ital. **30**. II. 76. 317; C. **1900**. II. 667. 1171), zurückzuführen. Die Zeit hat auf den Wert des Mol.-Gew. keinen Einfluß, wie Vff. sich durch besondere Verss. überzeugen konnten. Ebullioskopische Verss. mit Jodobenzol in Pyridin, Aceton und A. haben bis jetzt noch keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. Bei der Darst. von *p-Jodoanisol* fanden Vff., daß das entsprechende Dichlorid des p-Jodosoanisols sich beim Filtrieren unter heftiger Entw. von HCl zers., wie ja schon LIEBRECHT (DRP. 161725; C. **1905**. II. 183) die leichte Umlagerungsfähigkeit dieses Körpers hervorgehoben hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 183—86. 3/2. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

E. Höst Madsen, *Über die Kondensation von Aldehyden mit Phenolcarbonsäure.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 20 g Salicylsäure mit 500 g W., 80 g 38%ig. HCl und 15 g 40%ig. Formaldehydlsg. auf dem Wasserbade u. Auskochen des Nd. mit Bzl. erhielt Vf. ein amorphes Prod., welches aus viel sd. W. in Form feiner Nadeln krystallisierte. Aus einem Gemisch von Aceton u. Bzl. schied sich diese krystallinische *Methylendisalicylsäure* beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in wetzsteinförmigen Krystallen von der Zus. $C_{15}H_{12}O_6$, F. 243—244°, ll. in A., Ä., Aceton, swl. in W., Bzl. und Chlf., aus. Bildet ein unl. Kalksalz, entwickelt beim Erhitzen im Metallbade bei 180° CO_2 unter Rotfärbung u. verbreitet bei 310° einen

phenolartigen Geruch unter Zurücklassung eines in Alkali und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Körpers. — Erhitzt man 30 g zuvor unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigten Benzaldehyd mit 10 g Salicylsäure 3 Stdn. im Rohr auf 160°, löst die klare, rotbraune Reaktionsflüssigkeit in Ä. und entzieht der äth. Lsg. den überschüssigen Benzaldehyd durch Natriumdisulfitlsg., so erhält man nach dem Verdunsten des Ä. ein rotbraunes, halbflüssiges Harz, welches in Chlf. und Bzl. vollkommen l. ist. Nach längerem Liegen an der Luft oder nach dem Kochen mit W. hinterläßt dieses Harz beim Auskochen mit Chlf. weiße, krystallinische *4,4'-Dioxytriphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure* (*Phenylmethandisalicylsäure*), $C_{21}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH)(COOH)]_2$. Farblose, säulenförmige Krystalle aus 20%igem A., ll. in A., Ä., Aceton, fixen und kohlensauren Alkalien, unl., bezw. swl. in W., Chlf., Bzl., PAe., wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt, bildet ein unl. Ca-Salz. — *Diacetylderivat*, $C_{25}H_{20}O_8 \cdot H_2O$, durch Eintragen von 3 g Phenylmethandisalicylsäure in eine sd. Lsg. von 0,6 g Na-Acetat in 60 g Essigsäureanhydrid u. 3 Min. langes Kochen des Gemisches, rhombische Krystalle aus 20%ig. A., beginnt sich bei 101° zu zers., schm. bei 124° zu einer gelben, zähen Fl., die bei weiterem Erhitzen in eine rotes Harz übergeht. Wird die Phenylmethandisalicylsäure im Metallbade erhitzt, so findet bei 130—150° CO_2-Entw. unter Rotfärbung statt; bei 242—245° schm. der Körper zu einer roten Fl., die bei ca. 320° teilweise als roter Teer sublimiert, der sich mit Alkali violett färbt. Beim Erhitzen unter 17 mm Druck färbt sich die Phenylmethandisalicylsäure bei 130—150° gelb und spaltet bei 275° Salicylsäure ab. (Arch. der Pharm. **245**. 42—48. 23/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Monooxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.* Die Unters. über die Veresterungsgeschwindigkeit wird nach der früheren Arbeitsweise (vgl. S. 1198) auf die Monooxybenzoesäuren ausgedehnt. Für die *Salicylsäure* mußte bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit die Korrektur wegen der Chloräthylbildung angebracht werden. Als Indicator erwies sich Phenolphthalein als ganz unbrauchbar, dagegen konnte Rosolsäure angewendet werden. — In sehr wasserarmem A. ist die Veresterungsgeschwindigkeit der *o-Oxybenzoesäure* der HCl-Konzentration proportional; dasselbe gilt für *m-* (F. 200°) u. *p-Oxybenzoesäure*, wobei vielleicht aber die Geschwindigkeit etwas langsamer wächst als die HCl-Konzentration, wenngleich die beobachteten Abweichungen die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigen. Die beiden letzteren SS. zeigen wie alle früher untersuchten in wasserreicherer Lsg. schnellere Zunahme der Geschwindigkeit als der HCl-Konzentration. Verseifung kann weder im wasserarmen, noch -reicheren A. mit Sicherheit konstatiert werden, was dagegen bei den früheren Arbeiten der Fall war. Zur Ergänzung derselben werden die *Konstanten der Verseifung* berechnet unter der Annahme, daß die Esterkonzentration konstant sei:

	c	w	k_2
Benzoesäureester	0,7065	3,33	0,000 075
p-Aminobenzoesäureester . .	0,6728	2,02	0,000 13
m-Nitrobenzoesäureester . . .	0,6728	1,45	0,000 09
p-Nitrobenzoesäureester . . .	0,6201	2,12	0,000 11

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k_2 e_m - k_1 x$; in welcher k_1 die Veresterungskonstante, e_m die Esterkonzentration u. k_2 die Verseifungskonstante bedeutet.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der H_2O- u. HCl-Konzentrationen wird wieder durch analoge Gleichungen ausgedrückt:

m-Oxybenzoesäure: $\frac{1}{k} = 4{,}81 + \frac{14{,}01}{c} - \frac{0{,}5371}{c^2} + \left(7{,}61 - \frac{5{,}263}{c} + \frac{15{,}06}{c^2}\right)w + \left(-103{,}6 + \frac{112{,}1}{c} - \frac{7{,}642}{c^2}\right)w^2$;

p-Oxybenzoesäure: $\frac{1}{k} = 15{,}83 + \frac{33{,}45}{c} - \frac{0{,}4722}{c^2} + \left(-94{,}05 + \frac{90{,}04}{c} + \frac{20{,}27}{c^2}\right)w + \left(-119{,}6 + \frac{158{,}9}{c} - \frac{4{,}066}{c^2}\right)w^2$.

Aus einer Zusammenstellung aller bisher erhaltenen Resultate geht hervor, daß die Hydroxylgruppe in der o- und p-Stellung noch stärker verzögernd wirkt als die NO_2-Gruppe, in m-Stellung aber so beschleunigend wirkt, daß die m-Oxybenzoesäure eine höhere Konstante als die Benzoesäure hat. Im übrigen gelten für die Oxysäure annähernd dieselben Regelmäßigkeiten wie für die anderen Gruppen. (Monatshefte f. Chemie **28**. 115—52. 24/3. [10/1.*] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.)
Franz.

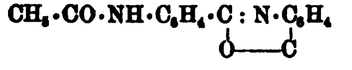
J. Pollak u. **J. Goldstein**, *Über einen neuen Fall von Alkylwanderung.* Berichtigung. In dem Referat auf S. 1118 muß es Zeile 5 heißen: „Diese Verb. entsteht jedoch beim Erhitzen der Säure nicht, dagegen entsteht neben geringen Mengen eines *Nitropyrogalloldimethyläthers* unter Wanderung der CH_3-Gruppe der Methylester der Säure.“ Analog ist Zeile 3 u. 2 v. unten statt: „Nitropyrogalloltrimethyläther“ *Nitropyrogalloldimethyläther*, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2OH$, zu lesen. Bloch.

Walter Noel Hartley u. **Edgar Percy Hedley**, *Die Absorptionsspektren der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, des Phthalsäureanhydrids und Phthalimids.* Die *Phthalsäure* ist schon früher von Hartley und Huntington (Phil. Trans. 1879. **170**. I. 257) untersucht worden, doch existieren für die isomeren SS. noch keine Bestimmungen. Die geringe Löslichkeit der *Terephthalsäure* machte es notwendig, dieselbe zur Unters. in den Dimethylester und in Salze überzuführen. Es wurde gefunden, daß *Phthalsäureanhydrid* in k. A. kein Absorptionsband gibt, daß aber nach 5 Min. langem Erwärmen das Spektrum eine deutliche Ausdehnung zeigt, u. daß sich schließlich ein starkes Absorptionsband entwickelt. *Phthalimid* zeigte keine derartige Veränderung; sein Ring ist also beständiger als der des Anhydrids. *o-Phthalsäure* gibt eine Absorptionskurve, wie sie aus dem Vergleich mit dem Verhalten der Benzoesäure zu erwarten war (vgl. folgendes Ref.). *Isophthalsäure* zeigt ein schwaches Absorptionsband. Dasselbe liegt an gleicher Stelle, wie bei der Phthalsäure, ist aber weniger stark. *Terephthalsäure* zeigt kein Band, sondern nur eine Ausdehnung an der Stelle, wo ein solches zu erwarten wäre, oder nahebei. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 31—32. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 314—19. März. Dublin. Royal Coll. of Science.) Posner.

Walter Noel Hartley u. **Edgar Percy Hedley**, *Die Absorptionsspektren der Benzoesäure, der Benzoate und des Benzamids.* Die Absorptionsspektren sowohl der *Benzoesäure*, wie der *Phthalsäure* (vgl. vorstehendes Ref.) zeigen charakteristische Absorptionsbänder. Vorliegende Arbeit bestätigt die Angabe, daß das Absorptionsband der Benzoesäure zwischen λ 280 und λ 270 liegt mit einer kontinuierlichen Absorption jenseits von λ 255. Dies entspricht einer Dicke von 2 mm bei einer Lsg. von 1 mg-Mol. in 100 ccm A. Kalium- und Silberbenzoat haben Spektren mit schmaleren Absorptionsbändern als in dem der Säure. Auch *Benzamid* hat ein Absorptionsband, das dem des Silberbenzoats ähnlicher ist, als dem der Säure oder des Kaliumsalzes. Da ein starker Überschuß von Alkali keine Veränderung der

Absorptionskurve des Kaliumbenzoats verursacht, ist das Absorptionsband auf den Benzolring zurückzuführen. (Proceedings Chem Soc. **23**. 31. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 319—23. März. Dublin. Royal Coll. of Science.) Posner.

Ernst Mohr u. **Fr. Köhler**, *Acetylierung der Anthranoylanthranilsäure.* Aus Anthranoylanthranilsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, entsteht bei kurzem Erwärmen mit genau einem Molekül Essigsäureanhydrid auf 100° (nach Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3478; C. **1902**. II. 1318) Acetylanthranoylanthranilsäure. Erhitzt man jedoch mit mehr Essigsäureanhydrid etwas länger, so erhält man durch Abspaltung eines Moleküls H_2O aus der Acetylanthranoylanthranilsäure eine Verb. $C_{16}H_{12}O_3N_2$, die wahrscheinlich *Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon* (Formel nebenstehend) darstellt (*Lactimon*, weil in der Formel die Lactimgruppe $\cdot O \cdot C : N \cdot$ und die Lactongruppe $\cdot C \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot$ zugleich vorkommen); weiße, schwach gelbstichige Krystalle (aus viel sd. Lg. oder wenig sd. Bzl.), F. 211°, unl. in k. wss. NH_3; gibt mit alkoh. NH_3 bei Wasserbadtemperatur *Acetylanthranoylanthranilsäureamid*, $C_{16}H_{15}O_3N_3 = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$; weiße, dünne Prismen (aus sd. A.), F. 226° unter Gasentw.; gibt mit $^2/_1$-n. NaOH eine schwach saure Substanz (cyclisches Imid?). — *Acetylanthranil*; zur Darst. aus (1 Mol.) Acetylanthranilsäure nimmt man ca. 1,5 Mol. Essigsäureanhydrid, besser erfolgt die Darst. aus 1 Mol. Anthranilsäure und 2,5 Mol. Essigsäureanhydrid (bequeme Methode der *Identifizierung von Anthranilsäure*). — Die Frage nach der Konstitution des Acetylanthranils u. des obigen Lactimons hängt in gewisser Hinsicht zusammen mit der Frage, ob Säureimide die Konstitution $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R'$ oder $R \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CO \cdot R'$ haben. — Die Vff. werfen die Frage auf, ob man aus dem Lactimon und Anthranilsäure oder Anthranoylanthranilsäure noch kompliziertere Anthranilsäurederivate wird aufbauen können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 997—99. 23/3. [25/2.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.



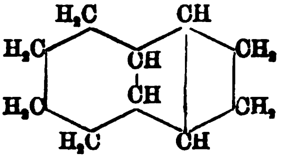
Gustav Knöpfer, *Beiträge zur Kenntnis der Chinasäure.* Im Anschluß an die Abhandlung von P. Echtermeier (Arch. der Pharm. **244**. 37; C. **1906**. I. 1343) teilt Vf. die Ergebnisse seiner eigenen Verss. mit, welche bereits 1895 in seiner Dissertation (Bern) veröffentlicht worden sind. — *Chinasäuremethylester*, $C_8H_{14}O_6$, aus dem Ag-Salz und CH_3J bei Wasserbadtemperatur am Rückflußkühler, Krystalle, F. 120°, wl. in sd. Ä. — *Chinasäureamid*, $C_7H_{13}O_5N$, durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g Äthylester mit 20 ccm alkoh. NH_3 im Rohr auf 125°, Krystalle, F. 132°, l. in W. u. A., unl. in Ä. u. Bzl. — Chinasaures Ammonium, $C_6H_{11}O_4 \cdot COONH_4$, durch Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem, festem Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade, Krystalle aus W., F. 179°, spaltet beim Erhitzen NH_3 ab. — *Chinasäureanilid* entsteht aus Anilin u. Chinasäure bereits bei 140° und zeigt den F. 183°, während Hesse denselben zu 174° angibt. — *Äthylchinasäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_6$, aus der Bleiverb. des Chinasäureäthylesters und C_2H_5J im Rohr bei 125°, oder — weniger gut — aus dem basischen Bleisalz der Chinasäure u. C_2H_5J, zähe, auch im Vakuum nicht unzers. sd. Fl., l. in W., A., Ä., Bzl. und Lg. — *Methylchinasäuremethylester*, gewonnen wie die vorhergehende Verb., farblose, zähflüssige M., die stets etwas Chinasäuremethylester enthält, l. in A., Ä. und W., sd. im Vakuum bei 240—250° unter teilweiser Zers. (Arch. der Pharm. **245**. 77—80. 23/2. Brünn.) Düsterb.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Über bicyclische und tricyclische Terpene und deren Abkömmlinge; über die Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.* Während es innerhalb der letzten zwanzig Jahre gelungen ist, über die Konstitution der meisten Terpene die nötige Klarheit

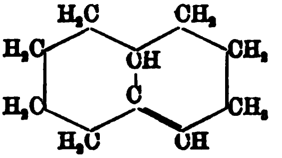
zu gewinnen, ist dies bei den Sesquiterpenen und ihren Abkömmlingen nicht der Fall. Man teilt die Sesquiterpene zwar auf Grund ihres physikalischen Verhaltens, zumal nach ihrer Mol.-Refr., in aliphatische, mono-, di-, tri- und wohl auch tetracyclische ein, ohne daß man jedoch diese Einteilung bisher auf irgend einem anderen Wege bewiesen hätte. Da aber bicyclische Ringsysteme, wie z. B. das Tanaceton und seine Abkömmlinge, das Sabinen etc. anormal hohe Mol.-Refraktion zeigen, so muß man bei Schlüssen auf die Konstitution der Sesquiterpene, soweit diesen die Mol.-Refraktion zugrunde gelegt ist, vorsichtig sein, umsomehr, als die Möglichkeit besteht, daß tricyclische Systeme wegen der Anhäufung der Ringe noch größere Abweichungen im Brechungsvermögen zeigen, als die genannten bicyclischen Systeme.

Im Verlaufe einer vom Vf. ausgeführten Unters. (s. folgendes Ref.) hat sich herausgestellt, daß den zu den Sesquiterpenalkoholen gehörigen Santalolen ein tri-, bezw. bicyclisches System zugrunde liegt. Die tricyclischen Verbb. (Eksantalolverbb.) haben eine Mol.-Refraktion, die fast um das Inkrement einer doppelten Bindung höher ist, als die aus den Atomrefraktionen berechnete; durch Behandlung mit Säuren lassen sie sich in bicyclische, ungesättigte Isomere invertieren, deren Mol.-Refraktion das Inkrement für eine Doppelbindung vollständig ergibt. Übrigens läßt sich tricyclisches (α-)Santalol durch Dest. unter gewöhnlichem Drucke teilweise in stark linksdrehendes (β-?)Santalol umwandeln, so daß der Gehalt des Rohsantalols an tricyclischem Alkohol noch größer zu sein scheint, als man bisher angenommen hat.

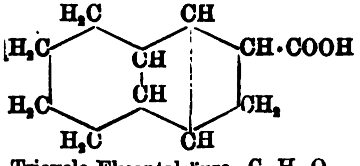
Als wichtigstes Ergebnis der Unters. des Vfs. ist zu konstatieren: 1. Der Nachweis der Existenz tricyclischer Verbb. unter den Bestandteilen äth. Öle, 2. daß ein großer Teil der Sesquiterpene u. Sesquiterpenalkohole sich von einem tricyclischen Terpen ableitet, das selbst dargestellt wurde. Die Frage nach der Konstitution dieses tricyclischen Terpens ist schwierig zu beantworten; da es sich in ein bicyclisches, ungesättigtes Terpen überführen läßt, das die größte Ähnlichkeit mit dem Octohydronaphthalin hat, so nimmt Vf. an, daß in diesen beiden Terpenen ein Naphthalinring vorhanden ist, derartig, daß in dem tricyclischen Terpen eine



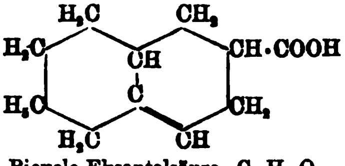
Nor-Tricyclo-Eksantalan, $C_{10}H_{16}$.



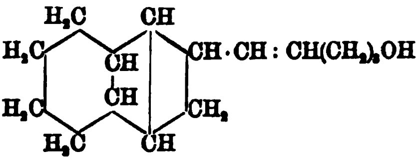
Nor-Bicyclo-Eksantalan, $C_{10}H_{16}$.



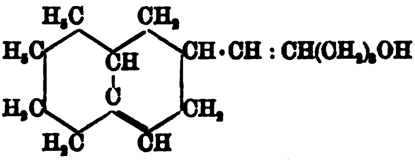
Tricyclo-Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.



Bicyclo-Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.



Tricyclo-Santalol, $C_{15}H_{24}O$ (α-Santalol?).



Bicyclo-Santalol, $C_{15}H_{24}O$ (β-Santalol?).

Brückenbindung vorkommt, analog jener im Anthracen, die sich bei der Invertierung

in eine Doppelbindung verwandelt, wobei ein Octohydronaphthalin entsteht. Die Konstitution der Verbb. würde also durch obige Formeln veranschaulicht werden. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, aus diesen Verbb. Naphthalin selbst oder ein Derivat desselben zu erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1120 bis 1124. 23/3. [14/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

F. W. Semmler und **K. Bode**, *Untersuchungen über Santalol.* Nach einer kurzen Zusammenfassung der bisher bekannten Tatsachen über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles geben Vff. eine Schilderung ihrer eigenen Unterss. Um die Frage nach der Natur der Hauptbestandteile des Santalols zu entscheiden, haben sie zunächst versucht, das Santalol in ein Santalal überzuführen, und zwar durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglsg.; das Oxydationsprod. wurde in das Semicarbazon verwandelt u. letzteres mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom zerlegt. Die so gewonnene Verb., die vorläufig als *Santalal* bezeichnet wird, hat die Zus. $C_{15}H_{22}O$ und zeigt Kp_{10}. 152—155°, D^{20}. 0,995, $n_D = 1,51066$, $\alpha_D = +13°$ bis $+ 14°$; Semicarbazon, Krystalle (aus Methylalkohol), F. ca. 230°. Außer dem Santalal entstehen bei der Oxydation des Santalols mit CrO_3 in eisessigsaurer Lsg. noch andere Prodd., denen ebenfalls die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O$ zuzukommen scheint; diese Nebenprodd. drehen links und sind teils alkoh. Natur, teils sind sie Aldehyde oder Ketone.

Das durch das Semicarbazon gereinigte d-Santalal ist, wie sich aus dem Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen ergibt, vollkommen einheitlich. Bei der Reduktion des d-Santalals mit Na und A. verharzte der größte Teil, ein einheitliches Reaktionsprod. ließ sich dabei nicht gewinnen. Bei der Oxydation des Santalals mittels $KMnO_4$ wurde eine Säure, F. ca. 68°, Kp_{10}. 162—166°, erhalten, die identisch ist mit der später zu erwähnenden *Eksantalsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$; daneben entstehen jedoch noch andere Säuren. Bei der Oxydation des d-Santalals mit Ozon bilden sich das später erwähnte *Tricyclo-Eksantalal*, $C_{11}H_{16}O$, und ferner ebenfalls *Tricyclo-Eksantalsäure*. Behandelt man d-Santalal in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat in üblicher Weise, so resultiert ein festes *Oxim*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 104 bis 105°, Kp_{10}. 182—185°, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein *Nitril*, $C_{15}H_{21}N$, übergeht, Kp_9. 162—166°, D^{20}. 0,990, $n_D = 1,5033$, $\alpha_D = +14°$. Dieses Nitril wird durch 12-stünd. Kochen mit alkoh. KOH zur *Santalsäure*, $C_{15}H_{22}O_2$, Kp_9. 192—195°, verseift, die ein dickflüssiges Öl darstellt und ein unl. Kupfer- u. Silbersalz gibt; aus letzterem wurde mittels CH_3J der *Methylester*, Kp_{10}. 160—164°, D^{20}. 1,002, $n_D = 1,49097$, dargestellt. Aus dem angegebenen Verhalten des d-Santalals folgt, daß es ein Aldehyd ist, und daß demnach im Santalol ein primärer Alkohol vorhanden sein muß. Aus der Molekularrefraktion des Santalals ergibt sich ferner, daß in ihm und seinen Derivaten mindestens eine Doppelbindung vorkommt, daß es also in der Hauptsache ein tricyclischer, einfach ungesättigter Aldehyd ist.

Läßt man zu Phosphorpentachlorid, das mit PAe. überschichtet ist, allmählich eine petroläth. Lsg. von Santalol hinzutreten u. vollendet die Rk. auf dem Wasserbade, so resultiert nach Entfernung des PAe. und des gebildeten $POCl_3$ das *Santalylchlorid*, $C_{15}H_{23}Cl$, Kp_{10}. 147—155°, D^{20}. 1,0398. Mit Na und A. reduziert, ergibt dieses Chlorid einen KW-stoff $C_{15}H_{24}$, Kp_{9-10}. 118—120°, D^{20}. 0,9355; $n_D = 1,5042$; dieser wird als *γ-Santalen* bezeichnet, er enthält ebenfalls nur eine doppelte Bindung, jedoch soll über seine Zugehörigkeit zum Typus des d-Santalals nichts Positives ausgesagt werden.

Da es nicht ausgeschlossen ist, daß Santalol ein konjugiertes System doppelter Bindungen enthält, bezw. daß beim Vorhandensein von nur einer Doppelbindung ihre Stellung eine derartige sein kann, daß sie sich, wie im Sabinol, mit Na und

A. reduzieren läßt, so versuchten Vff. die Reduktion des Santalols mittels Na und Amylalkohol, konstatierten jedoch, daß die Reduktion auf diese Weise nur außerordentlich langsam vor sich geht. Jodwasserstoff und amorpher Phosphor lieferten bei einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° einen KW-stoff, Kp_{12}. 125—130°, D^{20}. 0,8999, n_D = 1,48712, dessen Zus. darauf hinzudeuten scheint, daß nur zwei H-Atome aufgenommen worden sind.

Das Santalol des Handels besteht der Hauptmenge nach aus einem tricyclischen, einfach ungesättigten, primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$, neben ihm kommt darin noch ein zweiter primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vor, der bicyclisch ist und zwei doppelte Bindungen enthält. Außerdem finden sich im Rohsantalol bei nicht genügender Reinigung geringe Mengen anderer sauerstoffhaltiger Körper, sowie KW-stoffe. Aus den physikalischen Daten des Santalols berechnet sich die Mol.-Refr. zu 67,3, sie liegt also zwischen den für die Alkohole $C_{15}H_{24}O|\!\!=$ u. $C_{15}H_{24}O|\!\!=_2$ berechneten; aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Werten muß gefolgert werden, daß das Santalol im wesentlichen nur aus Alkoholen der Zus. $C_{15}H_{24}O$ besteht.

Erhitzt man Santalol mit Wasser im geschlossenen Rohre 12 Stdn. lang auf 250°, so scheint sich in geringer Menge der Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (s. später) zu bilden; erhitzt man dagegen Santalol für sich 3—4 Stdn. lang auf 310°, so entsteht wohl ein KW-stoff, und ferner dürfte teilweise Invertierung des Santalols stattfinden. Oxydiert man Santalol in indifferenten Lösungsmitteln oder auch in wss. Lsg. mit $KMnO_4$ (2 Atome O), so erhält man als indifferentes Oxydationsprod. das *Dioxydihydrosantalol* (*Santalolglycerin*), $C_{15}H_{26}O_3$, Kp_{10}. 215—220°; als Hauptprodukt der Oxydation des Santalols mit $KMnO_4$ entsteht jedoch eine Säure, $C_{11}H_{16}O_2$, die *Tricyclo-Eksantalsäure* (Formel s. im voranstehenden Ref.), wenn man ungefähr fünf Atome O verwendet. Krystalle (aus verd. A. oder Eg. + W.), F. 71—72°, Kp_{10}. 165—167°. Die Säure gibt ein unl. Kupfer- und Silbersalz; letzteres diente zur Darstellung des *Methylesters*, Kp_{10}. 125—128°, D^{20}. 1,0164, n_D = 1,47838, optische Drehung wechselnd. — *Amid der Tricyclo-Eksantalsäure*, $C_{10}H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. B. aus dem NH_4-Salz der Säure, F. 118°, durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180°; F. 106°.

Der Methylester der Tricyclo-Eksantalsäure läßt sich in absolut-alkoh. Lsg. durch Na zu *Tricyclo-Eksantalol*, $C_{11}H_{18}O$, reduzieren; Kp_{10}. 130—132°, D^{20}. 0,9859, n_D = 1,49476, optische Drehung ebenfalls wechselnd; dieses geht durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglsg. in *Tricyclo-Eksantalal*, $C_{11}H_{16}O$, über, Kp_{12}. 125—130°, D^{20}. 1,012, n_D = 1,498. Letzteres lieferte ein unscharf schm. Semicarbazon.

Um zu entscheiden, an welcher Stelle in der Seitenkette des Santalols die Doppelbindung sich befindet, wurde dieser Alkohol in benzolischer Lsg. bei Ggw. von W. der Einw. von Ozon ausgesetzt; das Reaktionsprod. wurde durch Erhitzen im Vakuum zers., wobei die Zersetzungsprodd. unter einem Druck von 10 mm von etwa 40—250° überdestillierten. Aus ihnen läßt sich durch Ausschütteln mit Sodalsg. Tricyclo-Eksantalsäure isolieren, die Oxydation des Santalols mit Ozon liefert also dieselbe Säure, wie die Oxydation mittels $KMnO_4$. Beide Oxydationsarten zeigen aber, daß diese Säure keine Doppelbindung mehr enthalten kann, denn sonst müßte sie weiter verändert worden sein; überhaupt ist die Säure von bemerkenswerter Beständigkeit, selbst bei der Kalischmelze bleibt sie größtenteils unverändert. Bei der trocknen Dest. ihres Calciumsalzes entsteht ein *KW-stoff* $C_{10}H_{14}$, Kp_{12}. 45—50°, D^{20}. 0,872, n_D = 1,49145, der große Ähnlichkeit mit Cymol zeigt; außerdem scheint sich bei der Dest. des Ca-Salzes ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ zu bilden. Als Hauptprod. der Oxydation des Santalols mit Ozon erhält man jedoch einen Aldehyd, das *Tricyclo-Eksantalal*, $C_{11}H_{16}O$; in reinem Zustande kann man ihn gewinnen, wenn man das aus dem fraktionierten Rohprod. dargestellte Semicarbazon, F. 156°, mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid zerlegt; Kp_{10}. 112—114°, D^{20}. 1,01,

n_D = 1,4976. Dem aus ihm in üblicher Weise dargestellten *Oxim*, Kp_{10}. 140 bis 150°, D^{20}. 1,03, n_D = 1,506, α_D = +1°, läßt sich durch Kochen mit Acetanhydrid Wasser entziehen, u. das so gebildete *Nitril*, $C_{11}H_{15}N$, Kp_{10}. 114—120°, D^{20}. 1,002, n_D = 1,4881, α_D = +6° ist dasjenige der Tricyclo-Eksantalsäure, in welche es beim Verseifen mit alkoh. KOH übergeht.

In der den Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ enthaltenden Fraktion der Zersetzungsprodukte kommt noch ein intensiv nach Fenchylalkohol riechender Körper, F. 107°, Kp_{10}. 100 bis 105°, vor, der vielleicht ein Lacton ist.

Die Abspaltung von CO_2 aus der Tricyclo-Eksantalsäure gelang nicht durch Dest. des Ca-, Cu- oder Ag-Salzes, ebensowenig beim Erhitzen der Säure mit konz. wss. HCl. Sie gelang schließlich während der Zers. der Ozonide des Santalols im Vakuum, wobei gleichzeitig niedrig sd. Säuren auftreten; der auf diesem Wege dargestellte, durch Dest. über Kalium gereinigte KW-stoff, das *Nor-Tricyclo-Eksantalan*, $C_{10}H_{16}$, hatte Kp_9. 57—59°, Kp_{767}. 183,5°, D^{20}. 0,885, n_D = 1,46856; er war, abweichend von den übrigen Tricycloverbb., linksdrehend (α_D = —11°), wahrscheinlich weil in ihm ein asymmetrisches C-Atom weniger enthalten ist, als in der Säure $C_{11}H_{16}O_2$.

Die Umwandlung der tricyclischen Santalol-, bezw. Eksantalolverbb. in solche des bicyclischen Typus ist Vff. verschiedentlich gelungen; am bequemsten läßt sich der Tricyclo-Eksantalsäuremethylester, den man durch Sättigen einer methylalkoh. Lsg. von Tricyclo-Eksantalsäure erhält, durch längeres Stehenlassen der mit HCl gesättigten Lsg. in den *Hydrochlor-Bicyclo-Eksantalsäuremethylester*, $C_{12}H_{18}O_2$, HCl, überführen, Kp_{9-10}. 154—156°, D^{20}. 1,101, n_D = 1,496, α_D = +17°. Durch Verseifen mit 10%ig. alkoh. KOH gelangt man von ihm aus zur *Bicyclo-Eksantalsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, F. 64°, Kp_9. 164—166°, $[\alpha]_D$ = —41,81° (in alkoh. Lsg.); daß diese bicyclisch und einfach ungesättigt ist, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel ($KMnO_4$, Ozon). Aus dem Methylester der Bicyclo-Eksantalsäure, der in üblicher Weise aus dem Ag-Salz dargestellt wurde, Kp_9. 125—128°, D^{20}. 1,0191, n_D = 1,48809, α_D = —27°, läßt sich durch Reduktion mittels Na und A. das *Bicyclo-Eksantalol*, $C_{11}H_{18}O$, gewinnen, Kp_9. 130—134°, D^{20}. 0,9791, n_D = 1,50051, α_D = —22°.

Behandelt man Tricyclo-Eksantalol in PAe.-Lsg. mit PCl_5 und reduziert das dabei resultierende Chlorid mit Na und A., so erhält man einen *KW-stoff* $C_{11}H_{18}$, Kp_{10}. 72—74°, D^{20}. 0,871, n_D = 1,4774, der sehr beständig ist und bei der Dest. über reduziertes Cu bei 500° (im CO_2-Strom) fast unverändert bleibt. Die Molekularrefraktion des KW-stoffs spricht dafür, daß er sowohl, als auch das Chlorid nicht zu den tricyclischen Verbb. gehören.

Auch das Nor-Tricyclo-Eksantalan läßt sich in *Nor-Bicyclo-Eksantalan* umwandeln, wenn man das in methylalkoh. Lsg. dargestellte HCl-Additionsprod. des tricyclischen KW-stoffs, F. 63°, Kp_{8-9}. 93—96°, mit alkoh. KOH verseift; Kp_9. 62 bis 64°, Kp_{760}. 186—189°, D^{20}. 0,8827, n_D = 1,4779, α_D = —19°. Auch hier spricht die Molekularrefraktion dafür, daß das invertierte Terpen eine einfach ungesättigte Verb. ist.

Bei dem Vers., Tricyclo-Eksantalsäure mit konz., bezw. 50%ig. H_2SO_4 zu invertieren, erhält man außer der bicyclischen Eksantalsäure indifferente Verbb., $C_{11}H_{16}O_2$, vermutlich ein γ- oder δ-Lacton, F. 102°, Kp_{10}. 153—154°. Behandelt man Tricyclo-Eksantalsäure mit Eg.-HBr, so resultiert ebenfalls ein Lacton, Kp_9. 152—154°, das jedoch etwas niedriger schm., als das eben erwähnte.

Versucht man, die Seitenkette des Santalols mit Hilfe alkoh. KOH (durch zweistünd. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160°) zu sprengen, so entsteht ein *Alkohol* $C_{11}H_{18}O$, der nach der Reinigung über den Phthalsäureester D^{20}. 0,9738 und α_D = 1,495 hat; Acetat, Kp_{12}. 142—148°, D^{20}. 0,987, n_D = 1,47642. Durch Oxy-

dation mit CrO_3 gelangt man daraus zu einem Aldehyd, $C_{11}H_{16}O$, der ein Semicarbazon vom F. ca. 132° gibt. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß das Santalol an der Stelle der doppelten Bindung in der Seitenkette aufgespalten wird; wahrscheinlich findet dabei aber auch Aufspaltung einer Brückenbindung statt.

Das tricyclische Santalol scheint sich mit Hilfe von HCl in methylalkoh. Lsg. nicht in das ungesättigte Bicyclo-Santalol umwandeln zu lassen; am besten dürfte sich dazu Eg. mit einer geringen Menge Mineralsäure eignen.

Das HCl-Additionsprod. des Bicyclo-Eksantalsäuremethylesters läßt sich zum *Methylester* der *Dihydro-Bicyclo-Eksantalsäure*, $C_{12}H_{20}O_2$, reduzieren, alsdann tritt Verseifung ein; die freie Säure $C_{11}H_{18}O_2$ hat F. 58° (unscharf), Kp_{10}. 166—169°. Der aus ihrem Ag-Salz dargestellte Methylester, Kp_9. 127—132°, D^{20}. 1,009, n_D = 1,48131, liefert bei der Reduktion mit Na u. A. *Dihydro-Bicyclo-Eksantalol*, $C_{11}H_{20}O$, Kp_{10}. 128—133°, D^{20}. 0,9724, n_D = 1,492. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1124—45. 23/3. [14/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Robert Howson Pickard u. **William Oswald Littlebury**, *Untersuchungen über optisch-aktive Carbimide.* V. Teil. *Die Arylester und Amide der l-Menthylcarbaminsäure.* Fortsetzungen der Untersuchung von Menthylaminderivaten (Proceedings Chem. Soc. **21**. 286; C. **1906**. I. 358. 1018). Zur Darst. der Arylester der *l-Menthylcarbaminsäure* wurden zwei Methoden angewandt, die einfachere aber teuerere aus den Phenolen und l-Menthylcarbimid, die andere aus den Chlorkohlensäurearylestern und l-Menthylamin in PAe. bei Ggw. von Natriumbicarbonat. Die hierzu nötigen *Chlorkohlensäureester*, Cl·COOR, wurden durch Schütteln einer Lsg. von Phosgen in Toluol mit einer Lsg. des Phenols in NaOH erhalten. Sie waren alle farblose, bewegliche, stark lichtbrechende, durchdringend riechende Fll. *Phenylester;* Kp_{25}. 97°. *o-Tolylester;* Kp_{28}. 110—120°. *m-Tolylester;* Kp_{22}. 103°. *p-Tolylester;* Kp_{30}. 108°. *1,2,4-Xylenylester;* Kp_{25}. 126—128°. *Thymylester;* Kp_{26}. 129°. *Carvacrylester:* Kp_{25}. 135—137°.

Die *l-Menthylcarbaminsäureester*, $C_{10}H_{19}$·NH·COOR, sind farblose, gut krystallisierende Substanzen, die nicht flüchtig mit Dampf, in Chlf. und Pyridin ll., in Bzl. wl. sind.

Ester	Formel	Krystallform	Lösungsmittel	F.	g Subst. in 20 ccm Chlf.	$[\alpha]_D$	g Subst. in 20 ccm Pyridin	$[\alpha]_D$
Phenyl . . .	$C_{17}H_{25}O_2N$	Prism. Nadeln	Verd. A.	138°	1,0460	—57,83	1,0384	—67,41
o-Tolyl . . .	$C_{18}H_{27}O_2N$	Nadeln	"	148°	0,8128	—54,74	0,8343	—64,48
m-Tolyl . . .	$C_{18}H_{27}O_2N$	"	PAe.	100°	0,9433	—55,86	1,1392	—66,17
p-Tolyl . . .	$C_{18}H_{27}O_2N$	"	"	119°	0,6840	—56,28	0,7481	—64,82
1,3,4-Xylenyl	$C_{19}H_{29}O_2N$	Flache Nadeln	Verd. A.	104°	0,6043	—53,45	0,7885	—63,16
1,2,4-Xylenyl	$C_{19}H_{29}O_2N$	Nadeln	PAe.	137°	0,7162	—51,38	0,5595	—61,84
1,2,5-Xylenyl	$C_{19}H_{29}O_2N$	Prism. Nadeln	Verd. A.	135°	0,4350	—51,30	0,4677	—62,86
Thymyl . . .	$C_{21}H_{33}O_2N$	"	PAe.	129°	1,0442	—45,48	0,9433	—56,29
Carvacryl . .	$C_{21}H_{33}O_2N$	"	"	149°	0,6295	—46,64	0,6234	—57,58
1-Naphthyl .	$C_{21}H_{27}O_2N$	Nadeln	A.	163°	0,9063	—51,52	0,9992	—63,45
2-Naphthyl .	$C_{21}H_{27}O_2N$	Prismen	Verd. A.	120°	0,8515	—48,15	1,0400	—59,90

Die *Amide der l-Menthylcarbaminsäure*, $C_{10}H_{19}$·NH·CO·NHR, entstanden leicht aus l-Menthylcarbimid u. dem betreffenden Amin, bei aliphatischen Aminen unter Verdünnung mit PAe., bei aromatischen Aminen durch gelindes Erwärmen.

Amide	Formel	Krystallform	Lösungsmittel	F.
Äthyl	$C_{13}H_{26}ON_2$	Prismen	Verd. Alkohol	114°
n-Propyl	$C_{14}H_{28}ON_2$	„	„ „	100°
n-Butyl	$C_{15}H_{30}ON_2$	Prism. Nadeln	Verd. Aceton	61°
Isopropyl	$C_{14}H_{28}ON_2$	„ „	Verd. Alkohol	146°
Isobutyl	$C_{15}H_{30}ON_2$	„ „	Verd. Aceton	80°
Tert. Butyl . . .	$C_{15}H_{30}ON_2$	„ „	Verd. Alkohol	223°
Allyl	$C_{14}H_{26}ON_2$	„ „	„ „	115°
Diäthyl	$C_{15}H_{30}ON_2$	Nadeln	„ „	142°
Benzyl	$C_{18}H_{28}ON_2$	Mikrokryst. M.	„ „	158—159°
o-Tolyl	$C_{18}H_{28}ON_2$	Nadeln	„ „	201°
m-Tolyl	$C_{18}H_{28}ON_2$	„	Alkohol	197°
p-Tolyl	$C_{18}H_{28}ON_2$	„	„	179—180°
1-Naphthyl . . .	$C_{21}H_{28}ON_2$	„	„	242°
2 Naphthyl . . .	$C_{21}H_{28}ON_2$	„	Eisessig	200°
Pentamethylen . .	$C_{16}H_{30}ON_2$	„	Alkohol	169°

Amide	g Substanz	ccm Chlf.	$[\alpha]_D$	g Substanz	ccm Pyridin	$[\alpha]_D$	g Substanz	ccm A.	$[\alpha]_D$
Äthyl . . .	0,6187	19,9	−69,16	0,5739	19,9	−70,23	0,6206	19,9	−73,77
n-Propyl . .	0,6105	19,9	−66,03	0,6385	19,9	−66,88	0,6149	19,9	−70,08
n-Butyl . . .	0,6142	19,9	−62,55	0,6061	19,85	−64,19	0,6071	19,9	−66,39
Isopropyl . .	0,6609	19,9	−64,76	0,6240	19,85	−65,22	0,6199	19,9	−67,42
Isobutyl . .	0,5534	19,85	−63,51	0,5571	20,1	−64,03	0,6126	19,9	−66,76
Tert. Butyl .	0,6201	50	−67,72	0,6154	50	−66,21	0,6941	19,85	−64,77
Allyl . . .	0,6475	19,9	−65,33	0,6463	19,85	−68,05	0,6188	19,9	−70,11
Benzyl . . .	0,4060	19,9	−51,47	0,3914	19,9	−59,26	0,4292	19,9	−56,80
Phenyl . . .	0,3672	19,8	−69,68	0,5854	19,9	−81,41	0,5820	19,9	−78,32
o-Tolyl . . .	0,4141	25	−56,14	0,4778	19,9	−76,29	0,5264	19,9	−65,98
m-Tolyl . .	—	—	—	0,4412	20	−81,59	0,5561	50	−75,51
p-Tolyl . . .	0,3283	25	−68,15	0,5631	20	−81,15	0,5701	19,9	−85,23
1-Naphthyl .	—	—	—	0,2649	25	−70,31	—	—	—
2-Naphthyl .	0,1983	20	−66,06	0,3322	20	−78,59	0,3780	25	−71,09
Diäthyl . . .	0,6428	19,9	−78,66	0,6153	19,9	−74,56	0,6348	19,9	−75,25
Pentamethylen	0,3979	20	−81,17	0,3805	19,9	−78,18	0,5309	19,9	−86,42
Monomenthylcarbamid .	0,5195	19,85	−80,44	0,5331	19,9	−77,11	0,5093	19,9	−81,87
Dimenthylcarbamid .	0,5698	19,9	−89,93	1,2391	20	−95,87	0,5056	19,85	−98,56

(Proceedings Chem. Soc. **23**. 30. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 300—7. März. Blackburn. Municipal Techn. School.) POSNER.

A. Tschirch u. Max Wolff, *Über das Vorkommen von Abietinsäure im Harzöl.* Vff. haben durch Ausschütteln von Harzessenz mit 5%ig Sodalsg., Fällen des Auszuges durch verd. H_2SO_4 und Umkrystallisieren der Rohsäure zuerst aus A. + Holzgeist, nachher aus Eg. Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, weiße, wetzsteinähnliche, meist zu größeren Drusen vereinigte Krystalle, F. 166—167°, l. in A., Ä., Aceton, Bzl., Eg. und PAe., isoliert. Durch Ausschütteln der von den Harzsäuren befreiten Harzessenz mit 1%ig. Kalilauge wurden geringe Mengen von phenolartigen Körpern erhalten. (Arch. der Pharm. **245**. 1—4. 23/2. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Emilien Grimal, *Über die Gegenwart von Phenyläthylalkohol in dem ätherischen Öl der Nadeln der algerischen Aleppokiefer.* Vf. hat aus der Fraktion vom Kp_{16}. 120

bis 135° des genannten Öles nach vorhergegangener Verseifung auf übliche Weise mit Hilfe des sauren Phthalats Phenyläthylalkohol, Kp. 218—220°, D^{15}. 1,0187, n_D^{18} = 1,526 73; Phenylurethan, F. 79—80°, isoliert. Bei der Oxydation mittels verd. CrO_3 lieferte der Phenyläthylalkohol Phenylessigsäure, bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Benzoesäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 434—35. [25/2.*].)

DÜSTERBEHN.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle.* Aus *Alpenrosenöl* (vgl. C. **1906**. II. 1495), D^{18}. 0,8620, α_D^{16} = —4,33°, lassen sich mittels $NaHSO_3$ Spuren eines Aldehyds isolieren; das aldehydfreie Öl hat VZ. 20,5 und nach der Acetylierung 36,2. Die Fraktion vom Kp_{748}. 150—160° lieferte geringe Mengen eines Nitrosochlorids, F. 102 bis 103°, das sich weder mit Piperidin, noch mit Benzylamin umsetzen ließ; Cineol war nicht nachweisbar. — *Kamillenöl*, D^{15}. 0,9368, SZ. 24,2, VZ. 55,7, nach der Acetylierung 117,7, enthält eine *Nonylsäure*, aber weder Aldehyde, noch Phenole. Bei 10—12 mm Druck siedet das Öl von 100—250° unter beträchtlicher Verharzung; keine der aufgefangenen Fraktionen scheint alkoh. Bestandteile zu enthalten. — *Grindeliaöl*, aus getrocknetem Kraute von Grindelia robusta (Compositae) zu 0,28 °/₀ gewonnen, ist braun und riecht stark; D^{15} 0,9582, α_D (in alkoh. Lsg.) = —8,08°, VZ. 75,1, nach der Acetylierung 162,1. Es enthält ca. 8 °/₀ eines braunen, phenolartigen Öles und außerdem *Borneol*. — Deutsches *Krauseminzöl* enthält außer l-Carvon noch *Dipenten* und *Cineol*. — *Opopanaxöl* (Ausbeute 2,8 °/₀) ist grünlichgelb und hat starken, anhaftenden Geruch; D^{15}. 0,9154, α_D = —13,94°, SZ. 2,7, VZ. 17,3, nach der Acetylierung 75,6; Kp_{18}. 80—195°. Verss., alkoh. Bestandteile daraus zu isolieren, waren vergeblich. — Im *Pastinaköl* ließ sich mit Sicherheit *Heptylsäure* nachweisen; wahrscheinlich ist auch das V. von Buttersäure. (Geschäftsbericht Okt. 1906—März 1907. Pirna a. E.) HELLE.

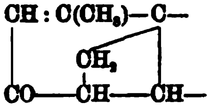
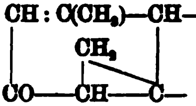
N. V. Sidgwick u. T. S. Moore, *Zur Dynamik der Tautomerie. I. Brillantgrün.* Wird *Brillantgrün* (*Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinoloxalat*) mit Alkali versetzt, so verschwindet die elektrische Leitfähigkeit und die Farbe langsam, wahrscheinlich unter intermediärer B. der echten Ammoniumbase. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung, die HANTZSCH u. OSSWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 278; C. **1900**. I. 595) durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt haben, mißt Vf. colorimetrisch mit Hilfe des DONNANschen Colorimeters mit sehr verd. Lsgg. ($^1/_{50000}$—$^1/_{200000}$-n.) von Brillantgrün. Für so verd. Lsgg. erweist sich das colorimetrische Verf. als sehr gut geeignet.

I. Die Einw. von Alkali auf das Farbsalz. Wird ein großer Überschuß von Alkali angewendet, so kann die Konzentration des OH-Ions als konstant betrachtet werden; unter diesen Umständen verläuft die Rk. als eine solche erster Ordnung. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der Farbbase in Ggw. von Alkali ist proportional dem Prod. aus den Konzentrationen des Farbsalzes (bezw. des Kations) und der OH-Ionen. Die Konstante stimmt mit der von HANTZSCH und OSSWALD erhaltenen gut überein. — Die entgegengesetzte Rk., der Übergang von Carbinol in Farbsalz bei Einw. von SS. ist komplizierter, weil die SS. auf das Farbsalz sofort weiter einwirken. Es gehen sukzessive folgende Rkk. vor sich: 1. B. des Farbsalzes; 2. B. des sauren Salzes; 3. Zerfall des sauren Salzes in Farbsalz + Säure.

II. Die Einw. von S. auf das Farbsalz, also die Rkk. 2 und 3 werden zuerst untersucht. Die B. des farblosen sauren Salzes geht als umkehrbare Rk. vor sich. Das Gleichgewicht wird nach ca. 12 Stdn. erreicht. Ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante für die B., k_2 für die Zers. des sauren Salzes, so wird k_2/k_1 unabhängig von der Konzentration der S. gefunden. k_2 und k_1 sind umgekehrt proportional der Kubikwurzel aus der Konzentration der S. Eine Erklärung dieser Erscheinung soll später versucht werden.

III. Einw. von S. auf das Carbinol. Die Geschwindigkeit der B. von Farbsalz aus Carbinol kann, nachdem die Geschwindigkeiten der Rkk. 2 u. 3 und der Gesamteinw. der S. bekannt sind, berechnet werden. Praktisch ergeben sich einige Schwierigkeiten, weil das Carbinol in W. sehr schwer l. ist. Auch hier werden die Konstanten mit abnehmender Säuremenge immer größer und sind umgekehrt proportional der $^3/_2$ Potenz der Säurekonzentration. (Ztschr. f. physik. Ch. **58.** 385 bis 408. 15/3. 1907 [Okt. 1906.] Oxford. Magdalen-Coll. DAUBENY-Lab.) BRILL.

Angelo Angeli u. Luigi Marino, *Über die Santoninsäure.* Ausgehend von der Annahme, daß die Konstitution des Santonins in Beziehungen zu der einiger natürlicher Sesquiterpene stehen, haben Vff. in der bei den Terpenen benutzten Weise das *Santonin* abzubauen gesucht. Statt des Santonins selbst, das in W. fast unl. ist, haben Vff. die *Santoninsäure* mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt. Dabei erhielten sie neben *Ameisen-* und *Oxalsäure* eine leicht veränderliche, gelbliche, ölige S., die nach einigen Wochen zu krystallisieren beginnt, leicht mit Hydrazin und Hydroxylamin reagiert, in der Wärme ammoniakal. $AgNO_3$ und FEHLINGsche Lsg. reduziert, mit J und KOH leicht Jodoform liefert und beim Kochen in wss. Lsg. mit PbO_2 CO_2 entwickelt. Als Phenyldihydrazon isoliert, entsprach die *Säure* der Zus. $C_{15}H_{20}O_7$ = $C_{10}H_{14}(COCOOH)(COOH)(COCH_3)(OH)$. Vff. erhielten ferner noch eine *Tetracarbonsäure,* $C_{11}H_{16}O_8$ = $C_6H_{12}(COOH)_2[C(COOH)_2]$, F. 165° unter CO_2-Entw. Die Santoninsäure ist nach ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$

I.  II. 

(Rk. von BAEYER) eine ungesättigte Verb., wohl der Formel I. oder II. und färbt sich mit alkoh. KOH violett. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16.** I. 159—61. 3/2. Florenz. K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

H. Telle, *Über Kamala und Rottlerin.* Prioritätsanspruch gegenüber THOMS (S. 637). (Arch. der Pharm. **245.** 69—70. 23/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Otto von Fürth, *Über einige neue Reaktionen des Hämatins.* I. Einw. von Phenylhydrazin auf Hämin. Hämin löst sich in Phenylhydrazin von 0° mit kirschroter Farbe; beim Erwärmen auf Zimmertemperatur erfolgt unter NH_3-Entw. eine heftige, durch Kühlung zu mäßigende Rk. Durch Umlösen aus Ä.-PAe., Chlf.-PAe. etc. erhält man eine Verb. mit 4,29% Fe als lockeres, braunes Pulver, unl. in W. und PAe., wl. in A. und Bzl., leichter in A., sll. in Chlf. und Eg., unl. in konz. NaOH u. sd. konz. HCl. Bei der B. zerfallen auf 1 Mol. Hämatin mehr als 30 Mol. Phenylhydrazin, wahrscheinlich infolge katalytischer Wrkg. Mit HJ u. Jodphosphonium in Eg. (vgl. NENCKI, ZALESKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **30.** 289; C. **1900.** II. 917) gibt die Verb. Hämopyrrol. — Hämatoporphyrin reagiert mit Phenylhydrazin nicht in dieser Weise.

II. Einw. von Bromphenylhydrazin auf Hämin. Die Rk. geht ähnlich wie beim Phenylhydrazin vor sich. Anscheinend reagieren je 3 Mol. Bromphenylhydrazin mit 1 Mol. Hämatin unter Abspaltung von NH_3 u. Anlagerung der Bromanilinreste. Es entsteht ein lockeres, braunes Pulver, unl. in W., Ä. und PAe., wl. in k., leichter l. in sd. A., ll. in Chlf., Aceton und Eg. Mit HJ und Jodphosphonium in Eg. entsteht Hämopyrrol, mit HBr u. Eg. einerseits Hämatoporphyrin, andererseits bleiben die Bromanilingruppen an dem chromogenen Komplex haften,

der sein Fe einbüßt, ohne daß sich tiefergehende Veränderungen durch eine Verschiebung des Verhältnisses N : Br zeigen. — Die Rk. zwischen Hämatin u. Phenyl- (bezw. Bromphenyl-)hydrazin läßt also anscheinend das Kerngefüge des ersteren intakt. (LIEBIGs Ann. **351**. 1—11. 22/2. 1907. [25/4. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

Moritz Kohn, *Über Derivate des Diacetonalkamins*. V. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 939; C. **1905**. II. 1350.) Versucht man, analog der B. des Bromhydrats des 4-Brom-2-amino-2-methylpentans aus Diacetonalkamin u. HBr (KAHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1318; C. **97**. II. 191) aus Methyldiacetonalkamin das Bromhydrat des *4-Brom-2-methylamino-2-methylpentans* (I.) darzustellen, so erhält man ein sirupöses, harziges Prod.; dieses stellt aber tatsächlich das erwartete Bromhydrat dar, da es mit Alkali in eine flüchtige, bromfreie Base $C_7H_{15}N$

I. $(CH_3)_2C\cdot NHCH_3\cdot HBr$ / $CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$ II. $(CH_3)_2\cdot C—NH$ / $H_2C—CHCH_3$ III. $(CH_3)_2C—NCH_3$ / $H_2C—CHCH_3$

übergeht. Analog liefert das bromwasserstoffsaure 4-Brom-2-amino-2-methylpentan eine Base $C_6H_{13}N$. Aus der B. eines Nitrosokörpers, der Verb. mit CS_2, dem Verhalten bei der Addition von Methyljodid folgt für die Base $C_6H_{13}N$ die Formel II., für die Base $C_7H_{15}N$ die Formel III.

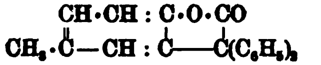
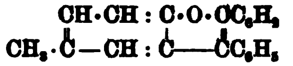
Aus bromwasserstoffsaurem 4-Brom-2-amino-2-methylpentan entsteht durch Übergießen mit überschüssigem 33%ig. KOH, Abdestillieren von 1/3 des Gemisches und Sättigen des Destillates mit festem KOH *α,γ,γ-Trimethyltrimethylenimin*, $C_6H_{13}N$ (II.); farblose, sehr flüchtige, intensiv aminartig riechende Fl., Kp. 86—88°, mischt sich mit W. unter Erwärmung. — $C_6H_{13}NHCl + AuCl_3$, dünne, seidenglänzende Nadeln, F. 124—126°, l. in W. — Pikrat, $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$, Nadeln und Blättchen, F. 140—143°. — *Nitrosoverb.*, $C_6H_{12}ON_2$, aus der Base und KNO_2 in verd. Essigsäure; gelbes, aromatisch und gewürzartig riechendes Öl, Kp_{30-31}. 94—95°, Kp_{751}. 198—201°. — *α,γ,γ-Trimethyltrimethylendithiocarbaminsaures α,γ,γ-Trimethyltrimethylenimin*, $C_{13}H_{26}N_2S_2$, aus der Base und CS_2 in Ä.; weiße Kryställchen (aus sd. Lg.), F. 130—133°. — Mit CH_3J in CH_3OH gibt die Base das Methyljodidadditionsprod. der Base $C_7H_{15}N$ (s. u.).

Zur Darst. von *N-α,γ,γ-Tetramethyltrimethylenimin*, $C_7H_{15}N$ (III.), löst man Methyldiacetonalkamin im 4-fachen Volumen bei 0° gesättigter HBr, erhitzt im Rohr 4 Stdn. auf 110° und zers. das entstandene Bromhydrat des 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentans mit KOH wie oben; die Base verhält sich dem α,γ,γ-Trimethyltrimethylenimin sehr ähnlich, Kp. 93—97°. — $C_7H_{15}N\cdot HCl + AuCl_3$, gelbe Kryställchen, F. 148—152°, wl. in W. — Pikrat, $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$, dünne Nadeln, swl. in k. W.; färbt sich bei 190° dunkler, F. 196° unter Zers. — $(C_7H_{15}N\cdot HCl)_2 + PtCl_4$, l. in W. — Mit CH_3J reagiert die Base sehr heftig; beim Entjoden des in Ä. dargestellten *Jodmethylats* mit überschüssigem AgCl und fällen mit $AuCl_3$ entsteht das Doppelsalz $C_8H_{18}NCl + AuCl_3$; gelbes, krystallinisches Pulver aus h. W.), zers. sich bei 176° unter Gasentw. nach vorheriger Bräunung und Sinterung; zwl. in W. — $(C_8H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$, gelbroter Nd., l. in W. — Da die Base mit C_2H_5J träge reagiert, erhitzt man sie zur Darst. des *Jodäthylats* mit überschüssiger C_2H_5J 1 Stunde im Rohr im Wasserbad. $C_9H_{20}NCl + AuCl_3$, Krystallmehl (aus h. W.), F. 161—163° unter Aufschäumen. — $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$, körnige, glänzende Krystalle.

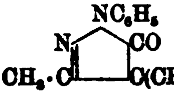
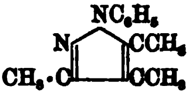
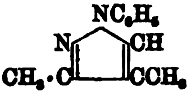
Das Methyljodidadditionsprod. des N-α,γ,γ-Tetramethyltrimethylenimins gibt beim Entjoden mit Ag_2O und Dest. des entstandenen Ammoniumhydrats mit KOH eine ungesättigte, tertiäre *Base*, $C_8H_{17}N$; farblose, leichtbewegliche, intensiv amin-

artig riechende Fl., Kp_{750}. 136—139°; swl. in W. — $C_9H_{17}N \cdot HCl + AuCl_3$, voluminöse Fällung, wl. in k. W., zers. sich mit h. W. unter Goldabscheidung. — $(C_9H_{17}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, wollige, lichtrotgelbe Kryställchen, bläht sich beim Erhitzen stark auf. — Pikrat, $C_{19}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$, dünne Nadeln, F. 121—124°. — Das *Jodmethylat* entsteht durch mehrstündiges Stehen mit CH_3J in Ä.; $C_9H_{20}NCl + AuCl_3$, gelber Nd. — $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$, Säulen und Nadeln. — Zur Darst. des *Jodäthylats* erhitzt man die Base mit überschüssigem C_2H_5J 1 Stunde im Rohr im Wasserbad. $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$, dichter, gelber Nd. — $(C_{10}H_{22}NCl)_2 + PtCl_4$, haarförmige Nadeln. — Behandelt man das Jodmethylat mit KOH und Dest. die Ammoniumbase, so entsteht außer Trimethylamin ein *KW-stoff* C_8H_{10}; farblose, leicht bewegliche, ligroinartig riechende Fl., Kp. 74—75°. (LIEBIGs Ann. **351**. 134 bis 150. 22/2. 1907. [22/5. 1606.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

R. Stoermer und **O. Martinsen**, *Über Phosphortribromid als Reduktionsmittel (Umwandlung von Pyrazolonen in Pyrazole).* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3986; C. **1904**. I. 171.) PBr_3 eignet sich besser zur Reduktion von Pyrazolonen zu Pyrazolen als P_2S_5 (ANDREOCCI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. Ref. 648). Cyclische Ureide (Barbitursäure, Harnsäure) werden durch PBr_3 nicht in die zugehörigen heterocyclischen Basen umgewandelt. — *Kresyldiphenylessigsäurelacton* (I.) wird durch PBr_3 nicht in ein *methyliertes 1,2-Diphenylcumaron* (II.) übergeführt, sondern

I.  II. 

bleibt unverändert. Ebenso entsteht aus *1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon* (III.), nicht, wie früher angegeben, unter Wanderung einer Methylgruppe glatt *1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol* (IV.), sondern dieses höchstens als Nebenprod.; als Hauptprod. tritt *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol* (V.) auf.

III.  IV.  V. 

Bei niederer Temperatur entstehen Brompyrazole, welche bei höherer Temperatur im Rohr in bromfreie Pyrazole übergehen, wahrscheinlich durch während der Rk. gebildeten HBr und P; daher wirkt Zusatz von gelbem oder rotem P in vielen Fällen günstig. — *Bispyrazolone* werden durch PBr_3 teils zu *Bispyrazolen* reduziert, teils gleichzeitig gespalten. — *3-Pyrazolone* werden schwieriger reduziert; aus *1,5-Diphenyl-3-pyrazolon* entsteht ausschließlich das Brompyrazol. — Bei der Einw. des PBr_3 auf Pyrazolone reagieren diese in der Enolform; es wird erst das Hydroxyl durch Brom, dann letzteres durch H ersetzt.

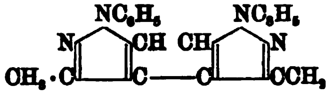
Experimentelles. 20 g *1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon* (III.) werden mit 30 g PBr_3, 4,5 g gelbem oder 6 g amorphem Phosphor im Rohr 12 Stdn. auf 180 bis 200° erhitzt, mit W. versetzt, wobei etwas P_2H_4 auftritt, alkal. gemacht u. das abgeschiedene Öl mit Dampf übergetrieben. Die Eigenschaften der Base [Kp. 285 bis 287° (korr.), F. des Pikrats 116°, des Pt-Salzes 189°, des Jodmethylats 162°] zeigen, daß sie als ein Gemisch von *Phenyldimethyl-* (V.) mit wenig *Phenyltrimethylpyrazol* (IV.) zu betrachten ist. — (Nach **Michaelis** und **P. Strassmann** erhält man sehr gute Ausbeuten an *1-Phenyl-3-methylpyrazol*, wenn man das zugehörige Pyrazolon (20 g) mit 3—6 g rotem Phosphor und $1^1/_2$ Mol.-Gew. PBr_3 auf 220° erhitzt.) — *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$ (V.). Aus *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon* (10 g) durch 12-stdg. Erhitzen mit der $1^1/_2$-fachen berechneten Menge PBr_3 und 2 g gelbem Phosphor auf 215°. Farbloses Öl. Kp. 285—285,5°.

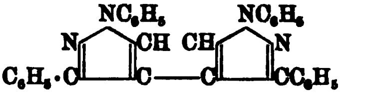
-**Pikrat**, F. 122,5°; **Platinsalz**, F. 180—181°; **Jodmethylat**, F. 162°; **Goldsalz**, F. 166—167° (vgl. KARL STECK, Dissert. Jena 1896). — *1-Phenyl-3-methyl-4-äthylpyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2$, aus dem Pyrazolon wie oben. Kaum gelblich gefärbtes Öl, Kp. 294,5—295,5° (korr.). **Pikrat**, derbe, gelbe Krystalle aus A., F. 129,5—130°. $(C_{12}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, gelbrote Krystalle, F. 169°. $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 141—142°.

1,4-Diphenyl-3-methylpyrazol, $C_{16}H_{14}N_2$. 17 g Pyrazolon werden mit 4 g rotem Phosphor, 28 g PBr_3 im Rohr 15 Stdn. auf 185—195° erhitzt, das Reaktionsprod. mit W. und NaOH zers. und mit Ä. aufgenommen. Farblose Krystalle, F. 41,5 bis 42,5°; Kp_{19}. 220—224°; ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in konz. HCl, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. **Chlorhydrat**, asbestähnliche Nadeln, F. 159 bis 161°, durch W. zers. — *1-Phenylpyrazol*. Aus 8,5 g Pyrazolon, 24 g PBr_3 u. 3 g gelbem Phosphor durch 16-stdg. Erhitzen auf 215—225°. Die Eigenschaften stimmen mit den bereits bekannten überein (Kp. 246—247°; in einer Kältemischung erstarrend; **Platinsalz**, F. 175—176°). **Goldsalz**, goldgelbe Nadeln, F. 180,5 bis 181,5°.

1-Phenyl-5-methylpyrazol, $C_{10}H_{10}N_2$. 20 g *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon* werden mit 6 g rotem Phosphor, 24 g PBr_3 16 Stdn. auf ca. 220° erhitzt. Die in üblicher Weise isolierte, noch bromhaltige Base wird mit Zinn und Salzsäure reduziert und endlich noch über das **Pikrat** (derbe Krystalle, F. 97—98°) gereinigt; in sehr geringer Menge wird daneben ein Pikrat, F. 192—193°, isoliert. Farbloses Öl, Kp_{763}. 263,5° (korr.), ll. in verd. HCl; gibt die Pyrazolinreaktion. Oxydation mit Permanganat liefert *1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure*. **Platinsalz**, F. 198—199°; **Goldsalz**, kleine Krystalle, F. 124—125°; **Jodmethylat**, weiße, fächerförmig verzweigte Krystalle, F. 256—257°, im offenen Röhrchen verflüchtigt es sich gegen 290°, ohne vorher zu schmelzen; **Jodäthylat**, F. 208°. Das 1-Phenyl-5-methylpyrazol von KNORR und LAUBMANN ist schon durch BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3267; C. **1901**. I. 34) als ein Gemenge dreier Basen erwiesen worden; ähnlich wird hier für das sogenannte 1-Phenyl-5-methylpyrazol von CLAISEN und ROOSEN (LIEBIGs Ann. **278**. 292; C. **94**. I. 958) an einem Originalpräparate der genannten Vff. gezeigt, daß es ein Gemisch von 1-Phenyl-3-methylpyrazol mit 1-Phenyl-5-methylpyrazol darstellt.

1-Phenyl-3-methyl-4-bispyrazol, $C_{20}H_{18}N_4$ (VI.). Aus 10 g Bispyrazolon, 3 g rotem Phosphor und 23 g PBr_3 durch 14-std. Erhitzen auf 220—225°, Zerlegen mit W., Digerieren mit NaOH und schließliches Extrahieren des gebildeten Bispyrazols mit A. Weiße Nadeln, F. 150°, aus A.; ll. in h. A., Eg., Chlf., konz. SS., wl. in Ä., unl. in W., gibt die Pyrazolinrk. **Pikrat**, seideglänzende, zinnoberrote Nadeln aus Ä., F. 159—160°. **Platinsalz**, kleine Krystalle, beim Erhitzen verkohlend, ohne vorher zu schm. **Goldsalz**, lange Nadeln, F. 207—208°. *Monojodmethylat*, $C_{21}H_{21}N_4J$, durch 6-stdg. Erhitzen des Bispyrazols mit 5 g CH_3J u. 10 ccm Methylalkohol auf 100°. Farblose Blättchen, F. 236—237°; ll. in A., wl. in h. W., unl. in k. W. u. Ä. *Dijodmethylat*, $C_{22}H_{24}N_4J_2$, durch 6-stdg. Erhitzen des Bispyrazols (2 g) mit 15 g CH_3J auf 120° neben dem Monojodmethylat. Kleine, unbeständige Krystalle, F. 182—183° (Zers.); erstarrt bei stärkerem Erhitzen wieder und schm. dann oberhalb 220° unter Dunkelfärbung. — *1,3-Diphenyl-4-bispyrazol*, $C_{30}H_{22}N_4$ (VII.), aus 10 g Bispyrazolon, 3 g rotem Phosphor u. 18 g PBr_3 durch ca. 10-stdg.

VI. 

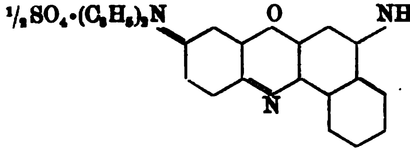
VII. 

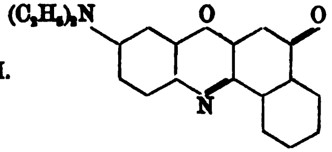
Erhitzen auf 220° und dann noch 6-stdg. Erhitzen auf 225°. F. 231,5—232° aus

Eg.; ll. in Chlf., wl. in h. A., Eg., swl. in Ä., unl. in verd. SS.; l. in konz. H_2SO_4, in konz. HCl bei längerem Kochen, durch W. aus diesen Lsgg. unverändert fällbar. — Bei gleicher Behandlung liefert *1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-bispyrazolon* das *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol; 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-bispyrazolon* das *1-Phenyl-3-methyl-4-äthylpyrazol;* das *Benzyliden-1-phenyl-3-methylbispyrazolon* ein Gemenge von *1-Phenyl-3-methylpyrazol* u. *1-Phenyl-3-methyl-4-benzylpyrazol*, $C_{17}H_{16}N_2$, schöne, derbe Krystalle, F. 62—63°; Kp_{18-22}. 260—270°, sll. in organischen Lösungsmitteln und starken SS., nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zeigt die Pyrazolinrk. (LIEBIGs Ann. **352**. 322—43. April 1907. [14/12. 1906.] Rostock. Univ.-Lab.) MEISENHEIMER.

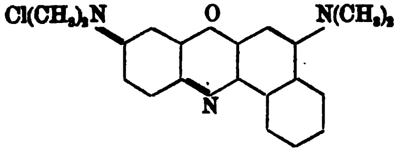
Edward J. Guild, *Die Löslichkeit und der Schmelzpunkt von Morphin.* Die Löslichkeit des Morphins in W. ist im Mittel = 1 : 5,200 bei 20°. Die wss. Lsg. zeigt elektrische Leitfähigkeit. Das bei 110° drei Stunden lang getrocknete Morphin beginnt sich bei 225—228° zu zersetzen u. ist bei 245—250° in einen dunklen Teer verwandelt. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 357. 23/3. [20/3*.] Edinburgh.) LEIMBACH.

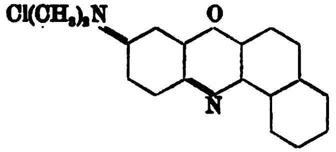
Jocelyn Field Thorpe, *Eine Reaktion gewisser Farbstoffe der Oxazinreihe.* Diejenigen Farbstoffe der Oxazinreihe, welche Derivate des Phenonaphthoxazins sind und in der 6-Stellung des Phenonaphthoxazinringes Aminogruppen oder substituierte Aminogruppen enthalten, werden durch Erwärmen mit sehr verd. Säuren auf dem Wasserbad leicht in die entsprechenden *Phenonaphthoxazone* übergeführt. So liefern *Nilblau A* (*3-Diäthylamino-6-aminonaphthoxazinsulfat*) (I.) u. *Nilblau 2 B* (*3-Diäthylamino-6-benzylaminophenonaphthoxazinchlorid*) auf diese Weise *3-Diäthylaminophenonaphthoxazon* (II.), während *Neu-Methylenblau GG* (*3,6-Tetramethyldiamino-*

I. 

II. 

phenonaphthoxazinchlorid) (III.) und *Neu-Blau B* (*3-Dimethylamino-6-dimethylaminophenylaminophenonaphthoxazinchlorid*) in *3-Dimethylaminophenonaphtoxazon* (Konstitution analog II.) umgewandelt werden. Auch diejenigen Verbb., welche in der 6-Stellung keine substituierende Gruppe enthalten, liefern beim Erwärmen mit verd. Säuren die entsprechenden Oxazone mit dem Sauerstoff in 6-Stellung. So liefert *Meldolas Blau* (*3-Dimethylaminophenonaphthoxazinchlorid*) (IV.) dasselbe *3-Dimethylaminophenonaphthoxazon* (Konstitution analog II.), das aus Neu-Methylenblau GG und Neu-Blau B entsteht.

III. 

IV. 

3-Diäthylaminophenonaphthoxazon, $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (II.), 3 g Nilblau A werden in 500 ccm W. gel., mit 3 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und mit 100 ccm Xylol unter Schütteln 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Xylol wird schließlich abgetrennt und verdampft. Braune Blättchen mit grünem Metallglanz aus PAe.; F. 205°. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, HCl. Dunkelblauer, krystallin. Nd. Dieselbe Verb. entstand auch aus Nilblau 2 B. — *3-Dimethylaminophenonaphthoxazon*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (Konstitution analog II.). Aus 3 g Methylenblau GG oder Neu-Blau B

oder MELDOLAs Blau mit 500 ccm W., 5 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Xylol bei 15-stünd. Erhitzen u. Schütteln. Dunkelbraune Nadeln aus Xylol; F. 244°. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}O_2N_2,HCl$. Dunkelblaue Nadeln mit Metallglanz. Dissoziiert in W. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 32—33. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 324—36. März. Manchester. Univ.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Hermann Kunz-Krause und **Rudolf Richter**, *Über einige Cyclogallipharate und über das Verhalten der Cyclogallipharsäure zu Ferrichlorid.* (Forts. von Arch. der Pharm. **242**. 257; C. **1904**. I. 1653.) Von den Salzen der Cyclogallipharsäure sind nur das K-, Na- u. NH_4-Salz in W. ll. Das Mercurisalz ist nach dem Trocknen selbst in h. W. unl., obwohl es sich zunächst nur schwer abscheidet. Alle übrigen Salze sind in W. unl. Die Darst. der in W. unl. Cyclogallipharate erfolgt durch Umsetzung des K-Salzes mit dem betreffenden Metallsalze in wss. Lsg. — I. Die Alkalicyclogallipharate: Wie die eigentlichen Fettsäuren vermag auch die Cyclogallipharsäure, wenn sie in die Lsg. eines Alkalicarbonats eingetragen wird, diese selbst beim Erhiten kaum zu zers. Wird dagegen die vorher geschmolzene Cyclogallipharsäure mit wenig einer $33^1/_3$%ig. K_2CO_3-Lsg. oder einer 20%ig. Na_2CO_3-Lsg. übergossen, so tritt schon bei gelindem Erwärmen eine lebhafte CO_2-Entw. ein, und die S. geht in Lsg. Die Lsgg. der Alkalicyclogallipharate schäumen beim Schütteln u. erstarren bei genügender Konzentration zu seifenleimähnlichen Gallerten. $C_{21}H_{35}O_3K$, farblose, aus feinen Nadeln bestehende, kugelige Aggregate, F. 73,5°. II. Die Cyclogallipharate der Erdalkali- und Schwermetalle: $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ba + 2H_2O$, weißes, amorphes Pulver, sintert bei 89—90°, schm. bei 121°, verliert die 2 Mol. W. selbst bei 121° noch nicht. — $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cd$, weißes, amorphes Pulver, sintert bei 133°, schm. bei 135,5°. — $(C_{21}H_{35}O_3)_2Cu + H_2O$, hellgrünes, amorphes Pulver, färbt sich bei 79° dunkler, schm. bei 81°, verliert sein W. erst bei 100°, ist in der Hitze etwas flüchtig. — Die wss., neutrale Lsg. des K-Salzes scheidet auf Zusatz von überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. erst nach einiger Zeit eine geringe Menge eines weißen, gelbstichigen Nd. von Mercuricyclogallipharat ab, dessen Gelbfärbung beim Liegen mehr und mehr zunimmt. — $C_{21}H_{34}O_3Hg + 3H_2O$, weißes, amorphes Pulver, F. 139,5°, verliert sein W. bei 100° noch nicht. — Ein n. Bleicyclogallipharat, $(C_{21}H_{35}O_3)_2Pb$, ließ sich nicht darstellen. Auf Zusatz von überschüssiger Bleiacetatlsg. zur wss. Lsg. des K-Salzes scheidet sich allmählich ein basisches Bleisalz von der Zus. $[(C_{21}H_{35}O_3)_2Pb]_4\cdot Pb(OH)_2$ ab; weißes, amorphes Pulver, zers. sich bereits bei 170° teilweise unter Gelbfärbung, schm. bei 185—187° unter Gasentw. Durch Ausfällen der alkoh. Lsg. der freien Cyclogallipharsäure mit der äquimolekularen Menge neutralen Bleiacetats entsteht ein ebenfalls amorphes Bleisalz von der Zus. $[(C_{21}H_{35}O_3)_2Pb]_3\cdot Pb(OH)_2$, F. 225—230° unter Gasentw., gleichzeitig aber auch ein krystallinisches Bleisalz mit nur 2,5% Pb-Gehalt, F. 88°. — Auf Zusatz einer 1%ig. wss. $FeCl_3$-Lsg. zur wss. Lsg. des K-Salzes fällt nicht das neutrale Ferrisalz, sondern ein solches der Zus. $(C_{21}H_{35}O_3)_2Fe\cdot OH$ aus. Amorphes, dunkelviolettes, sich fettig anfühlendes Pulver, färbt sich bei 58° dunkler, schm. bei 63° unter Zers., unl. in W., teilweise l. in 90%ig. A. mit rotvioletter Farbe, verhältnismäßig ll. in Ä. und CS_2 mit dunkelbraunrotvioletter, in PAe. und Bzl. mit hellrotvioletter, in Chlf. mit dunkelrotvioletter Farbe, jedoch in allen Fällen unter Hinterlassung eines geringen unl. Rückstandes. Eine Oxydation der Cyclogallipharsäure durch $FeCl_3$ findet also nicht statt. (Arch. der Pharm. **245**. 28—42. 23/2.; Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 306—22. 26/4. Dresden. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Wolff u. **A. Fernbach**, *Über die Ungleichheit des Widerstandes der natürlichen Stärke und der künstlichen Amylose gegen Gerstenauszug.* Amylose in ihrer natürlichen Form zeichnet sich gegenüber der künstlichen Amylose durch einen viel größeren Widerstand gegen die Verzuckerung durch Gerstenauszug aus. Nicht gekeimte Gerste enthält eine Diastase, die auf die Amylose, nicht aber auf das Amylopektin wirkt, sie erlangt auch nicht, wie der Malzauszug, die Fähigkeit, auf letzteres zu wirken. Man kann auch beobachten, daß die Umwandlung der natürlichen Stärke durch den Gerstenauszug viel weniger schnell fortschreitet, wie durch den Malzauszug, und daß die letzten durch Jod noch blau gefärbten Anteile der Amylose der Gerstendiastase ebenso widerstehen wie die letzten Anteile des vom Amylopektin herrührenden Dextrins der Wrkg. des Malzauszuges widerstehen. Entgegen der Angabe mehrerer Autoren fanden Vff., daß Maltose der einzige vom Gerstenauszug gebildete Zucker war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 645—46. [18/3.*].) Rona.

Wolfgang Weichardt u. **Hermann Stadlinger**, *Über Opiumtoxine.* Vff. kommen bei ihren Unterss. zu folgenden Ergebnissen. Eiweißabspaltungsantigen von Ermüdungstoxincharakter ist sowohl durch seine biologischen Wrkgg. als auch durch einen spezifischen Antikörper streng gekennzeichnet. Eiweißabspaltungsantigen von Ermüdungstoxincharakter findet sich nicht nur im Tier-, sondern auch im Pflanzenreiche; es ist z. B. ein Bestandteil des Opiums, aus welchem es nach vorheriger Entfernung der Alkaloide und mittels Dialyse rein gewonnen werden kann. Ein Teil der komplexen Wrkg. des Opiums dürfte auf die Ggw. dieses Antigens zurückzuführen sein. (Biochem. Ztschr. **3**. 431—38. 25/3. [26/1.] Erlangen. Hygien.-bakt. Inst. u. Untersuchungsanst. d. Univ.) Rona.

J. Laurent, *Nachweis der Saccharose und der Glucoside in einigen Samen der Familie der Loganiaceen.* Vf. hat die Samen von Strychnos nux vomica L., Strychnos Ignatii Berg., Strychnos potatorum L., Strychnos spinosa und Strychnos Bakanko nach dem Verf. von Bourquelot (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 690; C. **1901**. II. 1241) auf die Gegenwart von Saccharose und Glucosid untersucht. In 100 g Samen der genannten Strychnosarten waren enthalten: 1,34, 8,60, 1,22, 1,70, 1,70 g Saccharose. In den Samen von Strychnos Bakanko ist vielleicht neben Saccharose noch ein anderer, durch Invertin ebenfalls hydrolysierbarer Zucker enthalten. Die Samen von Strychnos nux vomica (vergleiche Dunstan u. Short), Ignatii und Bakanko enthalten außerdem ein oder mehrere, durch Emulsin zerlegbare Glucoside. Besonders glucosidreich sind die Samen der letztgenannten Strychnosart; die Spaltung der Glucoside durch Emulsin vollzieht sich hier verhältnismäßig langsam. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 225—28. 1/3. Lab. von Bourquelot.) Düsterbehn.

Astrid und **Hans Euler**, *Fermentreaktionen im Preßsaft fettreicher Keimlinge.* Die Verss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß auch im Preßsaft von fetthaltigen Samen Fette gespalten werden. Ferner wurden in diesem Preßsaft proteolytische Spaltungen beobachtet, wodurch die gerinnbaren Stoffe im Saft abnehmen. Hierbei vermindert sich die Menge des Eiweißstickstoffes, aber verhältnismäßig weniger als die übrigen Bestandteile des Koagulums. Ferner wurde Kohlensäureatmung und dadurch Kohlenstoffverbrauch, der durch die gleichzeitige Proteolyse im Saft nicht gedeckt wird, und schließlich Zunahme von reduzierenden Kohlehydraten zu einigen % festgestellt. Die Verss. werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 244—58. 6/4. [6/3.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.) Rona.

A. Jodlbauer, *Über den Einfluß des Sauerstoffes bei der Schädigung der Fermente (Invertin) durch Wärme.* Vf. wies in Gemeinschaft mit H. v. Tappeiner die Bedeutung des Sauerstoffes für die Wrkg. der sichtbaren Strahlen auf Invertin nach (vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. **85**. 386. **87**. 373). In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob bei der Schädigung der Fermente durch Wärme die Ggw. des Sauerstoffs auch eine Rolle spielt. Die Verss. ergaben, daß letztere, von Ab- oder Anwesenheit von O unbeeinflußt, stattfindet. Es besteht demnach ein scharfer Gegensatz zwischen der Schädigung der Fermente durch die sichtbaren Lichtstrahlen und der Wärmeschädigung. (Biochem. Ztschr. **3**. 483—87. 25/3. [1/2.] München. Pharmakolog. Inst.) Rona.

A. Jodlbauer, *Über die Lichtwirkung auf Invertin bei Abwesenheit und Anwesenheit von Rohrzucker und anderen Stoffen.* Bei einer Nachprüfung konnte die früher gemachte Beobachtung, wonach durch Zusatz von Rohrzucker zu Invertin die schädigende Wrkg. des Lichtes auf dieses Ferment gehemmt wird (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **80**. 427), bestätigt werden. Weitere Verss. zeigen, daß die der 20%ig. Rohrzuckerlsg. äquimolekularen Kochsalz-, Glaubersalz-, Harnstoff- u. Glycerinlsgg. keine Hemmung der Lichtschädigung bewirken; ebenso war Glykokoll (13%ige Lsg.) wirkungslos; Mannit (16%ige Lsg.) zeigt eine ganz schwach hemmende Wrkg. Demgegenüber wirken dem Rohrzucker chemisch nahestehende Stoffe, wie d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose, d-Galaktose, Milchzucker, Malzzucker, Stärke und Dextrin ähnlich wie dieses selbst. Als Unterschied zwischen Licht- und Wärmeschädigung (vgl. vorst. Ref.) wird letztere nicht nur durch Anwesenheit gewisser Kohlehydrate, sondern durch alle bisher daraufhin untersuchten Stoffe (Neutralsalze, Glycerin, Mannit, Glykokoll) hemmend beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **3**. 488—502. 25/3. [2/2.] München. Pharmakol. Inst.) Rona.

T. Kikkōji, *Über das Vorkommen von einem Nucleinsäure spaltenden Fermente in Cortinellus edodes.* Wie die Unterss. zeigen, werden durch das Ferment des *Cortinellus edodes P. Henn* die Nucleinsäuren unter B. von freien Purinbasen und Phosphorsäure zersetzt. Das Ferment wirkt kräftig bei neutraler u. schwach saurer Rk. 0,5%ige Essigsäure sowie 0,5%ige Sodalsg. können die Wrkg. des Fermentes hemmen. Es wird aus seiner neutralen Lsg. durch Ammoniumsulfat ausgesalzen. Durch Erhitzen seiner Lsg. wird es zerstört. — Außerdem ist in *Cortinellus edodes* ein eiweißverdauendes Ferment, das bei neutraler oder alkal., nicht bei saurer Rk. wirkt, und ein harnstoffzersetzendes Ferment vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 201—6. 6/4. [9/2.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) Rona.

F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, *Über die Selbsterhitzung des Heues.* Im Anschluß an die früheren Verss. über das gleiche Thema (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **12**. 675; **15**. 568; C. **1904**. II. 1330; **1906**. I. 948) berichten Vff. über ihre neueren Unterss. Dieselben haben gezeigt, daß bei der Selbsterhitzung des Heues eine starke Wärmeentw. entsteht, die nahe an 100° steigen kann, wobei sich das Heu dunkel färbt, so daß es bei fortgesetztem Prozeß steinkohlenähnlich wird. Im Innern der Pflanzenzellen treten Umsetzungen auf, während die Zellwand unverletzt bleibt. Pentosane werden vernichtet, ebenso N-freie Extraktstoffe unter Bildung von CO_2 und Ameisensäure. — Mkr. sind Mikroorganismen nicht nachweisbar. Änderungen, wie dieselben bei der Selbsterhitzung entstehen, werden auch durch Erhitzen feuchten Heues bis 100° in einer geschlossenen Büchse hervorgerufen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18**. 27—29. 15/2. Hoorn [Holland]. Bakt. Abt. d. landw. Vers.-Stat.) Proskauer.

R. Perotti, *Über das physiologische Verhalten des Dicyandiamides mit Rücksicht auf seinen Wert als Düngemittel.* Wss. Dicyandiamidlsgg. mit einem 2—2,5 g i. l. nicht übersteigenden Gehalt üben auf höhere Pflanzen keine schädliche Wrkg. aus; erst bei 3—4°/₀₀ oder noch höherem Gehalt tritt außer einer osmotischen auch eine giftige Wrkg. hervor. Die verschiedenen Pflanzen besitzen eine spezifisch differente Widerstandsfähigkeit diesen schädlichen Beeinflussungen gegenüber. In noch geringerem Grade läßt sich die störende Dicyandiamidwrkg. bei niederen Organismen (Spirogyra u. Bakterien) wahrnehmen. Calciumcyanamid richtet noch in sehr stark verd. Lsgg. viel größeren Schaden an, als Dicyandiamid. Gleichzeitig mit der Aussaat geliefertes Dicyandiamid in einer 3 Doppelzentner pro ha nicht übersteigenden Gabe stellt eine landwirtschaftlich verwertbare N-Düngung dar. Durch die Umwandlung des Calciumcyanamids in W., Erde und Torf in Dicyandiamid wird eine immer geeignetere N-Quelle geschaffen und eine schädliche Verb. beseitigt. Ob Bakterien dabei mitwirken können, hofft Vf. noch feststellen zu können. Jedenfalls zeigen seine Verss., daß die Furcht vor Dicyandiamidschaden ungerechtfertigt ist, und daß gerade auf der B. von Dicyandiamid im Boden die Verwertbarkeit des Kalk-N beruht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18.** 50—56. 15/2. Rom. K. landw.-bakt. Lab.) PROSKAUER.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Aufeinanderfolgende Verteilung der Terpenverbindungen unter den verschiedenen Organen einer ausdauernden Pflanze.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **144.** 435—37. [25/2*.] — C. **1906.** II. 534. ROURE-BERTRAND fils.) DÜSTERBEHN.

Eduard Pflüger, *Die neuen Beweise für den freien Zustand des Zuckers im Blute.* Vf. wendet sich gegen die Versuchsanordnung von ASHER u. ROSENFELD zwecks Feststellung, ob der Zucker im Blute normaler Individuen kolloidal gebunden oder frei gelöst in diffusionsfähigem Zustande im Blut sich befindet (vgl. S. 1059). Die Lsg. einer etwaigen Bindung des Zuckers ist durch die Versuchsbedingungen nicht ausgeschlossen, da das wasserlösliche Invertin der Hefe durch die Dialysiermembran zu dem zuckerreichen Blute diffundieren konnte. Dasselbe gilt für das diastatische Blutferment. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **117.** 217—22. 28/3. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

J. O. Wakelin Barratt, *Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Opsonin und der roten Blutzelle.* Rote Blutkörperchen werden wechselnde Zeiträume hindurch in *opsonin*haltigem Serum belassen und danach durch Zentrifugieren entfernt und die zurückbleibenden Opsoninmengen bestimmt. Aus dem Gang der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich schließen, daß die Rk. zwischen Opsonin und roter Blutzelle mit einer Geschwindigkeit, die einer bimolekularen Rk. entsprechen würde, vor sich geht. Da es sich aber um ein heterogenes System handelt, und da ferner nicht bekannt ist, ob die beiden Substanzen Krystalloide oder Kolloide sind, kann vorläufig noch nicht endgültig entschieden werden, ob die Rk. wirklich eine solche zweiter Ordnung ist, ja ob der Vorgang überhaupt ein chemischer ist, oder nur ein Adsorptionsprozeß vor sich geht. (Ztschr. f. physik. Ch. **58.** 467—74. 15/3. London. Lister-Inst. of Preventive Medicine.) BRILL.

Paul Fleischmann und **Leonor Michaelis**, *Die Formulierung der Präcipitinreaktion nach Hamburger und Arrhenius.* Die von HAMBURGER und ARRHENIUS bei ihrer mathematischen Formulierung der Präcipitinrk. (Fol. hämatol. **1905.** 534) gemachte Annahme, daß die Verb. Präcipitin + präcipitable Substanz eine konstante Zus. hat, ist, wie die Verss. der Vff. zeigen, nicht richtig. Die in einer

Präcipitinmenge enthaltene Menge präcipitabler Substanz kann nicht nur die zu ihrer Ausfällung eben notwendige Menge Präcipitin binden, sondern je nach Umständen wechselnde Mengen. Die bei der Bindung zweier hydrophilen Kolloide einander bindenden „Äquivalente" stellen keine unabänderlichen Massengrößen, wie die Moleküle des wirklich gel. Körpers dar. (Biochem. Ztschr. **3**. 425—30. 25/3. [26/1.] Berlin. I. mediz. Klinik der Charité.) RONA.

Wl. Gulewitsch, *Über die Identität des Ignotins mit dem Carnosin zur Richtigstellung.* Erwiderung auf die Bemerkungen von KUTSCHER (vgl. S. 649). (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 258—60. 6/4. [4/3.].) RONA.

Hans Przibram, *Heuschreckengrün kein Chlorophyll.* Der Vf. schließt aus vergleichenden Verss. folgendes: Der aus grünen Heuschrecken (Locusta, Orphania, Mantis, Bacillus usf.) mit Äther ausgezogene grüne Farbstoff weist beim Kochen mit gesättigter alkoh. Kalilauge, sowie bei tropfenweisem Zusatz von konz. H_2SO_4 oder HNO_3 ein von dem Ätherauszug aus pflanzlichem Chlorophyll so abweichendes Verhalten auf, daß derselbe keinesfalls als tierisches Chlorophyll anzusehen ist. (LIEBIGs Ann. **351**. 44—51. 22/2. 1907. [16/5.* 1906.] Wien. Univ. [Aus d. LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

S. L. Schouten, *Eine modifizierte Methode und ein neuer Apparat für Enzymuntersuchung. A. Modifizierung in der Methode von Fermi zur Untersuchung proteolytischer Enzyme.* Man verwendet 7½%ige Gelatine in mit Thymol gesättigtem W., die mit Zinnober rot gefärbt wird. Die Gelatine wird so im Reagensröhrchen zum Erstarren gebracht, daß an der Wand über ihrer Oberfläche eine dünne Schicht, ungefähr in der Form einer halben Ellipse, zurückbleibt. Das Enzym kommt so mit einer möglichst großen Oberfläche der Gelatine zusammen und gestattet, seine Ggw. schon in 12 Stdn. zu erkennen. — *B. Ein neuer App. für die Unters. von Schimmelenzymen.* Da der Gebrauch von Antiseptica bei Enzymunterss. mit dem Übelstande verbunden ist, daß man im voraus gar nicht weiß, inwieweit diese die Wrkg. befördern oder hemmen, so hat Vf. einen App. konstruiert, bei dem keine Antiseptica nötig sind. Als Filter dient ein nasser Wattepfropfen. Aus dem Entwicklungsgefäß für die Schimmelpilze kann man die Nährflüssigkeit, ohne daß sie mit der Luft in Berührung kommt, u. so eine Gefahr ihrer Verunreinigung vorliegt, in die die zu prüfenden Stoffe enthaltenden Gefäße filtrieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18**. 94—96. 15/2. Utrecht. Botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. v. d. Velden, *Die „Katalase" der Frauenmilch.* Die H_2O_2 zersetzende Eigenschaft der Frauenmilch kann durch den Bakteriengehalt u. durch den Zellengehalt der Milch, gewöhnlich im erhöhenden Sinne, beeinflußt werden; diese Momente reichen aber nicht aus, um dadurch allein diese Fermenteigenschaft der Milch zu erklären. Aus den schwankenden von vielen äußeren Faktoren abhängigen „Katalase"-Werten läßt sich nichts näheres über die Tätigkeit der Brustdrüse schließen. (Biochem. Ztschr. **3**. 403—12. 25/3. [17/1.] Marburg. Mediz. Klinik der Univ.) RONA.

A. S. Loevenhart u. **C. G. Souder**, *Der Einfluß der Galle auf die Hydrolyse von Estern durch Pankreassaft.* Vff. benutzten zu ihren Verss. Äthylacetat, Äthylpropionat, Äthylbutyrat, Diacetin, Triacetin und Olivenöl und fanden, daß die Gallensalze, Lecithin und Galle, die Wrkg. des Pankreassaftes auf die Ester, einschließlich des Olivenöls, beschleunigen. Das günstigste Konzentrationsverhältnis bei Einw. der Gallensalze auf die niederen Fettsäureester beträgt 0,10%, für

Olivenöl 2—4%. Lecithin beschleunigt in geringem Maße die Hydrolyse. Die Wrkgg. der Gallensalze u. die Galle von entsprechender Konzentration sind häufig gleich, und die Gallensalze scheinen hauptsächlich die beschleunigende Wrkg. der Galle bei der Hydrolyse von Fetten oder Estern durch Pankreassaft zu bedingen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 415—25. 13/11. 1906. Febr. 1907. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol.-chem. Lab.) BRAHM.

A. S. Loevenhart, *Sind die an der Hydrolyse verschiedenartiger Ester sich beteiligenden tierischen Enzyme identisch?* Vf. zieht aus seinen Verss. den Schluß, daß sich gewisse Ähnlichkeiten und auch Verschiedenheiten feststellen ließen. Die Wrkg. von Leber oder Pankreas auf Fettsäureester wird durch eigenartige Fermente bedingt, die untereinander verschieden sind. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 427 bis 460. Februar. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol.-chem. Lab.) BRAHM.

W. Grimmer, *Zur Kenntnis der Eiweißverdauung.* Verdauungsverss. an Hunden mit pflanzlicher Nahrung (Reis) ergaben zunächst, daß der Mageninhalt gleichmäßig nach dem Dünndarm vorrückt; eine „Sortierungsfähigkeit", d. h. schnellere Beförderung einzelner Nahrungsstoffe aus dem Nahrungsgemisch besteht nicht. Bei normaler Füllung sind nach frühestens 3 Stdn. ca. 50% aus dem Magen verschwunden. Eine Resorptionsfähigkeit von Verdauungsprodd. kann dem Magen des Hundes nur in sehr geringem Maße zugesprochen werden. Je gefüllter der Magen ist, umso geringere Mengen befinden sich, absolut wie relativ, in Lsg. Auf die relative Menge des Peptons scheint der Füllungszustand des Magens keinen Einfluß zu haben. Hinsichtlich der Menge der einzelnen Abbauprodd. des Eiweißes im Magen des Hundes (im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Pferd, vergl. S. 182) herrschen keine Regelmäßigkeiten. Syntonin findet sich zu allen Verdauungsstunden nur in sehr geringen Mengen, die Menge der Peptone ist bereits in der ersten Verdauungsstunde relativ und absolut sehr groß. Ein relatives Anwachsen der Peptone mit zunehmender Verdauungszeit konnte nicht festgestellt werden. Der Trockensubstanzgehalt des Dünndarminhaltes schwankt zwischen 19 und 33% und ist — wie auch der absolute und relative N-Gehalt des Dünndarminhalts — von der Menge der in den Dünndarm ergossenen Verdauungssäfte abhängig. Auch im Dünndarm herrscht in bezug auf die Menge der Abbauprodd. des Eiweißes keine Regelmäßigkeit. Die Summe der Peptone und der nicht mehr aussalzbaren Restkörper schwankt in der Mehrzahl der Fälle zwischen 50 und 60%. (Biochem. Ztschr. **3**. 389—402. 25/3. [15/1.] Dresden. Physiolog.-chem. Abt. der K. Sächs. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

W. Rothe, *Künstliche Verdauungsversuche an einigen pflanzlichen Nahrungsmitteln.* Vf. stellte an einer Reihe von menschlichen Nahrungsmitteln des Pflanzenreichs (Erbsen, Linsen, Bohnen, Reis, Gries etc.) die Verdaulichkeit mit saurem Magensafte fest. Der Verdauungskoeffizient bei sämtlichen untersuchten Substanzen, mit Ausnahme von Buchweizenmehl und Quakerreis, betrug über 90%. Ferner wurde untersucht, wieviel von 100 mg N in Form von „pepsinlöslichem" Eiweiß während 30 Min. bei Bluttemperatur gel. wird: 1. durch 250 ccm W.; 2. durch 250 ccm einer 0,05—0,1 und 0,2%igen HCl-Lsg.; 3. durch 250 ccm einer Fl., die 25, bezw. 50 ccm Magensaft bei einem Salzsäuregehalt von je 0,05—0,1 und 0,2% enthielt. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 185—200. 6/4. [6/2.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Porges und **Ernst Pribram**, *Über den respiratorischen Stoffwechsel nach ermüdender Arbeit.* Die Ergebnisse der mitgeteilten, an Hunden ausgeführten Verss.

waren die folgenden. In der Ruhe nach ermüdender Körperarbeit ist der Umsatz zu keinem Zeitpunkte geringer als im nicht ermüdeten Zustande; vielmehr ist der Stoffwechsel die erste Zeit nach der Arbeit erhöht, um nach kürzerer oder längerer Zeit auf die Norm abzusinken. Der respiratorische Quotient ist während der ersten Zeit nach der Arbeit meist abnorm niedrig infolge Zurückhaltens von einem Teil der gebildeten CO_2. Mehrtägige Arbeits- oder Ruheperioden bewirken keine erheblichen Veränderungen des Ruheumsatzes. Körperanstrengung und Ermüdung haben keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die umsatzsteigernde Wrkg. der Verdauung. Im Ermüdungszustande ist für dieselbe Arbeitsleistung ein größerer Energieaufwand notwendig als im ausgeruhten Zustande. (Biochem. Ztschr. **3**. 453—82. 25/3. [28/1.] Berlin. Tierphys. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

Emil Abderhalden und **Berthold Oppler**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes.* Im weiteren Verfolg früherer Arbeiten über die Verwertung von weit abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus (vgl. E. ABDERHALDEN und P. RONA Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 582; **44**. 198; **47**. 397; C. **1904**. II. 1423; **1905**. I. 1662; **1906**. I. 1775), versuchten Vff., einen wachsenden Hund mit einem Verdauungsprod. aus Casein zu ernähren, das fast ausschließlich aus einfachsten Bausteinen bestand. Das verwendete tief abgebaute Eiweiß war so gewonnen, daß das Casein zunächst vier Wochen mit Magensaft vom Hunde, dann mit Pankreassaft, schließlich mit reinem Darmsaft vom Hunde verdaut wurde. Die ganze Verdauung hatte von 3/11. 1905 bis 23/10. 1906 gedauert. Das Filtrat des Verdauungsgemisches ist eine klare, gelbe Lsg., die keine Spur einer Biuretprobe gab; mit Ammoniumsulfat ließ sich keine Fällung nachweisen. Wie die Unterss. des Verdauungsprod. zeigte, enthielt dasselbe sicher nur Spuren von komplizierteren aus Monoaminosäuren zusammengesetzten Verbb., war also sehr weit, wenn nicht total abgebaut. Das verfütterte Produkt bestand aus dem bei 40° und ca. 12 mm Druck zur Trockene eingedampften Filtrat des Verdauungsgemisches plus dem abfiltrierten Krystallbrei (Tyrosin und Leucin). Wie das Versuchsergebnis zeigt, ist es Vff. gelungen, obgleich das Versuchstier 38 Tage lang den N nur in Form von tief abgebautem Eiweiß erhalten hat, es in Stickstoffgleichgewicht zu erhalten. Sobald aus der Nahrung das verdaute Casein bei sonst gleichbleibender Mischung an N-freien Nährstoffen (Traubenzucker, Fett, Stärke u. Salze) weggelassen wurde, trat die negative Stickstoffbilanz deutlich hervor, um sofort zu verschwinden, als das verdaute Casein wieder zugesetzt wurde. Eine Gewebsvermehrung ließ sich bei diesem Vers. jedoch nicht erzielen; der Hund war während des ganzen 45 Tage dauernden Vers. beträchtlich abgemagert. Weitere Verss. sollen auch in dieser Richtung Klärung verschaffen. Nach dem heutigen Stand der Vorstellungen über Eiweißab- und -aufbau im tierischen Organismus muß jedenfalls geschlossen werden, daß das verdaute Casein die Stelle von Nahrungseiweiß völlig vertreten hat. Es muß auch der Schluß gezogen werden, daß das zugeführte Verdauungsprod. angebaut worden ist. — Eingangs wenden sich Vff. gegen die Verss. von HENRIQUES u. HANSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 417; **49**. 113; C. **1905**. I. 549; **1906**. II. 1772). Eine genaue Analyse des verfütterten Materials — die bei diesen Verss. unterlassen wurde — ist namentlich bei den von diesen Autoren gewählten kleinen Versuchstieren (Ratten) mit (absolut) geringem Stickstoffbedürfnis besonders erforderlich, um den Einfluß kleiner Beimengungen sicher auszuschalten. Es liegt vorläufig kein Grund vor zur Annahme, daß der tierische Organismus die einzelnen Aminosäuren ineinander überzuführen imstande ist, was aus diesen Verss. zu folgern wäre. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 226—40. 6/4. [2/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Loewy, *Über Störungen des Eiweißabbaues durch Blausäure. I. Mitteilung.* Vf. führte vier Stoffwechselverss. an Hunden mit Rücksicht auf die Änderungen des Eiweißabbaues bei Blausäurevergiftung durch. Die Größe der verwendeten Cyankaliumlsg. (etwas mehr als 1—1·5 mg HCN pro Kilo Tier entsprechend, in einer $^1/_2$%igen Lsg. subcutan eingeführt) war so bemessen, daß es zu Krämpfen mit folgenden Lähmungen kam, die nach einigen Stunden wieder verschwanden. Die Verss. zeigen, daß bei der durch die Blausäurevergiftung bedingten Hemmung der oxydativen Leistungen der Körperzellen Störungen im Stickstoffwechsel auftreten, die sich in typischster Weise in einer Verschiebung des Verhältnisses von Brennwert zu Harnstickstoff äußern. Der Quotient Cal.: N steigt über die normalen Werte (in einem Falle bis zum dreifachen dieser) hinaus. Beteiligt an dieser Änderung ist das Auftreten intermediärer Eiweißspaltprodd. (isoliert in Form ihrer Naphthylcyanatverbb.). Reduzierende Stoffe wurden nicht, wohl aber mehrfach stärkere Biuret- u. MILLONsche Rk. gefunden. Die Harnstickstoffmenge war nicht in allen Fällen gesteigert; der Grad derselben steht vielleicht in Beziehung zur Menge des zirkulierenden Eiweißes. Die Steigerung der Harnstickstoffmenge war am ausgeprägtesten in dem Vers. mit reichlicher Nahrungszufuhr, in zwei Hungerverss. hingegen am ersten Versuchstag überhaupt nicht vorhanden. Die Wrkg. der Blausäure erwies sich im wesentlichen derjenigen gleich, die erreicht wird, wenn die O-Zufuhr über das notwendige Maß hinaus beschränkt war. (Biochem. Ztschr. 3. 439—52. 25/3. [31/1.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.)
RONA.

M. Pewsner, *Über den Einfluß von Bitterwässern auf die Magen- u. Pankreassaftsekretion.* Die Tendenz, die Magensaftbildung herabzusetzen, ist bei dem Friedrichshaller Bitterwasser viel geringer als bei dem Bitterwasser „Hunyadi János". Auch die lähmende Wrkg. auf die Pankreasdrüse ist bei letzterem deutlicher ausgesprochen. (Biochem. Ztschr. 3. 413—24. 25/3. [9/1.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.)
RONA.

W. Hausmann und **W. Kolmer**, *Über die Einwirkung kolloidaler Gifte auf Paramäcien.* Unterss. über das Verhalten von Paramäcien gegen kolloidale Gifte (Tannin, Sapotoxin, kolloidales Quecksilber, Abrin, Ricin, Colchicin) zeigten, daß der kolloidale Charakter an sich nicht bestimmend für die Art der Giftwrkg. ist. Jedenfalls ist die natürliche Immunität einzelliger Lebewesen gegen Toxine unabhängig von der kolloidalen Natur dieser Gifte, da die bisher untersuchten kolloidalen Toxine (Diphtherietoxin, Tetanustoxin, Abrin, Ricin) ungiftig für Paramäcien sind, die ebenfalls kolloidalen Tannin, Saponin sind für sie hochtoxisch. Durch Erhöhung der Temperatur ließ sich die Giftigkeit des kolloidalen Hg ungemein verstärken. Auch bei Colchicin wirkten die bei Zimmertemperatur indifferenten Konzentrationen in der Wärme hochtoxisch. (Biochem. Ztschr. 3. 503—7. 25/3. [4/2.] Wien. Physiolog. Inst. d. Hochschule f. Bodenkultur.)
RONA.

M. Hanriot, *Über die Wirkungsart des Tephrosins.* Die Wrkg. von *Tephrosin* nach subcutaner Injektion von Glycerinlsgg. desselben waren bei Kaninchen, Meerschweinchen u. Hunden Krämpfe, Lähmung, schließlich Tod infolge respiratorischen Stillstandes. Die tödliche Dosis liegt bei 0,01 g pro kg Tier. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 651—53. [18/3.*].)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Felix Ehrlich, *Über die Bedingungen der Fuselölbildung und über ihren Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe.* Leucin wird von der Hefe gespalten nach der Gleichung: $C_4H_9CH(NH_2)COOH + H_2O = C_4H_9 \cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3$. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1905**. 539; **1906**. 840; C. **1905**. II. 156; **1906**. II. 1118; Biochem. Ztschr. **1**. 8; **2**. 52; C. **1906**. II. 501; **1907**. I. 418.) Das gebildete NH_3 wird sofort zum Eiweißaufbau verwandt, denn es läßt sich niemals NH_3 in der Lsg. nachweisen, und ferner vermag Acetondauerhefe, welche sicher keine eiweißaufbauenden Enzyme enthält, Leucin nicht in Fuselöl zu verwandeln (S. 418). Eine weitere Bestätigung für den Zusammenhang zwischen Fuselölbildung und Eiweißaufbau ergibt sich aus den folgenden Verss., indem sie über die Grenzen der Anreicherung an Fuselöl bei der Gärung und über die Mengenverhältnisse des vergorenen Leucins, bezw. des verschwundenen Stickstoffs zum entstandenen Amylalkohol Auskunft geben und ihre Beeinflussung durch Zusatz leicht assimilierbarer Stickstoffverbb. erweisen. Die Gärverss. wurden in mit Leucin versetzten 5—10%ig. Zuckerlsgg. mit sehr starker Hefenaussaat vorgenommen und bis zum Verschwinden der Zuckerrk. fortgesetzt, der Amylalkohol nach dem Überdestillieren nach Röse-Herzfeld bestimmt. In leucinhaltigen Zuckerlsgg. setzt die Gärung auffallend schnell ein und geht rasch zu Ende.

1. Der Amylalkoholgehalt des Rohspiritus läßt sich durch Zusatz genügender Leucinmengen von 0,4—0,7% auf 3% steigern. Bei Anwesenheit von überschüssigem Leucin erhält man den fuselreichsten Rohalkohol, wenn Hefe und Zucker im Verhältnis 1 : 5 angewandt werden. — 2. Soweit die vorhandenen ungenauen Bestimmungsmethoden zu erkennen gestatten, entsteht bei der Gärung mit sehr starker Hefenaussaat annähernd die dem verbrauchten Leucin entsprechende Menge Amylalkohol. — 3. Durch Zusätze von Asparagin oder Ammoniumcarbonat kann man den Fuselölgehalt von 0,7 auf 0,5, bezw. 0,3% heruntersetzen; fügt man gleichzeitig auch noch Leucin hinzu, so entsteht weniger Amylalkohol, als wenn nur Leucin als Stickstoffquelle geboten wird. Zusätze von selbstverdauter Hefe zu mit frischer Hefe vergärenden Zuckerlsgg. erhöhen die Fuselölbildung nicht. — 4. Bei der Melassegärung wird der Fuselgehalt des Rohalkohols durch zugesetztes Ammoniumcarbonat, -sulfat, -phosphat oder hydrolysiertes Blutalbumin erniedrigt, durch Leucin erhöht.

Der Eiweißaufbau aus Aminosäuren geht in der Hefe und vielleicht auch anderen Pflanzen in der Weise vor sich, daß die Aminosäuren zunächst bis zum Ammoniak abgebaut und dieses dann zur Synthese organischer N-Verbb. verwandt wird. Da die Spaltung der Aminosäuren nur während der Gärung des Zuckers vor sich geht, dürften auch Zuckerreste am Aufbau des Hefeeiweiß beteiligt sein. Über den Mechanismus der Spaltung, die alkoh. Gärung der Aminosäuren, können zurzeit bestimmte Angaben nicht gemacht werden. Zweifellos steht fest, daß sie eine allgemeine Rk. von α-Aminosäuren darstellt:

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH = RCH_2OH + CO_2 + NH_3.$$

So entsteht aus *Tyrosin* der *p-Oxyphenyläthylalkohol*, F. 92,5° (*Dibenzoat*, F. 111°), aus *Phenylalanin* der *Phenyläthylalkohol*, aus *Phenylaminoessigsäure* der *Benzylalkohol* neben *Benzaldehyd*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1027—47. 23/3. [2/3.] Berlin. Inst. f. Zuckerind.) Meisenheimer.

F. Löhnis, *Versuch einer Gruppierung der Milchsäurebakterien.* (Zusammenfassende Darstellung nach der einschlägigen Literatur.) Vf. behandelt das Thema

in der Weise, daß er: 1. vier Hauptgruppen, 2. Typen innerhalb dieser Gruppen aufstellt u. 3. eine Diagnostik der bisher beschriebenen Milchsäurebakterien, sowie der nächst verwandten Formen folgen läßt. Die Einteilung würde demnach kurz folgende sein. I. Gruppe des Bacterium pneumoniae Frdlr. (Gruppe des Bact. acidi lactici Hüppe) mit den Typen: B. lactis innocuus, Sclerombacillus, B. pneumoniae Friedländer, B. aerogenes, B. coli immobilis. — II. Die Gruppe des Streptococcus pyogenes Rosenbach (Gruppe des Streptoc. Güntheri L. et N) mit den Typen: Gasbildung bei Streptoc. mastitidis (Milch koaguliert), Streptoc. Kefir (Milch nicht koaguliert); Gasbildung fehlt bei Streptococcus Güntheri (koaguliert Milch), Streptoc. lactis innocuus (Milch nicht koaguliert), außerdem schleimiger, rankenbildender und verflüssigender Typus. — Gruppe III umfaßt Bacter. caucasicum (Kern) L. und N. (Gruppe des Bact. casei). Hier resultieren 6 Typen:

Gasbildung vorhanden:	1. Bac. casei Frdrch.	3. Bact. caucasicum
Gasbildung fehlt:	2. Bact. casei Lehm.	4. Bac. Delbrücki,

außerdem schleimiger Typus, rankenbildender Typus. 1. u. 2. koagulieren Milch. — IV. Die Gruppe des Microc. pyog. Rosenbach (Gruppe des Microc. lactis acidi). Zu den Gelatine verflüssigenden gehören die Typen des Microc. pyogenes und der verfl. Enterkokken, zu den nicht Gelatine verflüssigenden Microc. lactis acidi und candicans; auch hier gibt es wieder schleimbildenden, rankenbildenden und gasbildenden Typus. Microc. pyogenes- und lactis acidi-Typus koaguliert Milch. An die Mikrokokken schließen sich die Sarcinaformen an. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18.** 97—149. 14/3.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ernst Sommerfeldt, *Notiz über den Periklas.* Das Prod., welches die Frankfurter Gold- u. Silberscheideanstalt aus *Magnesiumoxyd* durch Schmelzen im elektrischen Flammenbogen herstellt, ist Periklas, nicht eine neue Substanz, wie GOODWIN und MAILY gemeint haben. Zur Best. der Brechungsexponenten benutzte Vf. Rot- u. Blaufilter für Dreifarbenphotographie. Näheres darüber siehe im Original. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907.** 212—14. 1/4. Tübingen.) HAZARD.

Ferruccio Zambonini, *Strüverit, ein neues Mineral.* Vf. beschreibt als ein neues Mineral in den Pegmatiten von Craveggia a) einen *Ilmenit*, der in verschiedenen Varietäten daselbst auftritt u. sonst bei ihm nicht beobachtete Formen aufweist, u. b) ein *Strüverit* genanntes Mineral, tetragonale Krystalle, Härte etwa 6, D^{16}. 5,54; a : c = 1 : 0,64561; a = {100}, m = {110}, s = {111}. Winkel {111} : {$\bar{1}$11} im Mittel 56° 57′. Der Strüverit enthielt im Mittel 44,4°/₀ TiO_2 u. entspricht wohl der Formel $(Ta, Nb)_2O_5 \cdot 9TiO_2 \cdot 4ZrO_2 \cdot 3FeO$. Nach PRIOR handelt es sich vielleicht um ein isomorphes Gemisch von $Fe(Ta, Nb)_2O_6$, $FeZr_2O_5$, $TiTi_2O_6$ im Verhältnis von 1 : 2 : 3 Mol., doch kann es auch eine Verb. der Formel $Fe(Nb, Ta)_2O_6$, $2FeZr_2O_5$, $3TiTi_2O_6$ darstellen, denn Doppelsalze zeigen vielfach mehr oder weniger ausgeprägte morphotropische Beziehungen zu dem einen oder anderen ihrer Bestandteile, wie in diesem Falle zum Rutil und zum Tapiolith. Dem Strüverit ähnlich ist anscheinend der Ilmenorutil (vgl. KOKSCHAROW, Materialien zur Mineralogie Rußlands **2.** 352, sowie HERMANN, Verhandl. russ. mineralog. Ges. zu St. Petersburg 1868. [2] **3.** 73), doch bedarf dieser noch der näheren Unters. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze Fis. e Matem. di Napoli **1907.** 17 SS. [2/2.*]; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

E. Glasser, *Nepouit, ein neues, wasserhaltiges Nickelmagnesiumsilicat.* Dem be-

reits S. 499 beschriebenen Mineral kommt die Formel $2SiO_2, 3(Ni,Mg)O, 2H_2O$ zu. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 17—28. [10/1.*].) Hazard.

Felix Cornu, *Verschiedenheit in der Angreifbarkeit der einzelnen Flächen von Apophyllitkrystallen durch Salzsäure.* Verd. HCl greift die Pyramidenflächen am stärksten, die Basis weniger, die Prismenflächen fast gar nicht an. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 210—11. 1/4. Wien.) Hazard.

G. A. Blanc, *Über die radioaktiven Stoffe in der Erde und der Atmosphäre.* Eve hat den Ra-Gehalt der Erdkruste berechnet, der die Aktivität der Atmosphäre erklären kann (Philos. Magazine [6] **12**. 189; C. **1906**. II. 1137); er hat hierbei jedoch nicht berücksichtigt, daß auch die Zerfallsprodd. des *Radiothoriums* in der Luft vorkommen können, worauf der Vf. und andere schon früher hingewiesen hatten. Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein 12 m langer Messingdraht, auf ein negatives Potential von 500 Volt aufgeladen, 3 Tage lang der atmosphärischen Luft ausgesetzt und dann seine Aktivität in der üblichen Weise gemessen. Aus der Abfallskurve ergab sich, daß der aktive Beschlag zu etwa 50—70% aus Thorium A bestand. Die Ursache hierfür kann allerdings nicht in der direkten Berührung des Drahtes mit Th-Emanation bestehen, weil diese zu kurzlebig ist; vielmehr ist ein Transport von Th A mittels Staubteilchen aus tieferen Schichten anzunehmen. Diese Ergebnisse gelten allerdings nur für Rom und Umgegend, daher ist ein direkter Vergleich mit den Messungen Eves nicht angängig. (Philos. Magazine [6] **13**. 378—81. März. Rom. Istituto Fisico della R. Univ.) Sackur.

A. Lacroix, *Zwei neue Metavoltitlagerstätten.* Um eine Schwefelwasserstofffumarole, welche bei Pyromeni auf Milo aus sehr veränderten Schiefern hervorkommt, haben sich lichtgelbe Krusten (hexagonale, einachsige, optisch negative, pleochroitische Blättchen) von Metavoltit als direkte B. abgesetzt. In den überlagernden Bimssteintuffen findet man dasselbe Mineral in Gestalt von Knollen und in Vergesellschaftung mit gleichfalls knolligem Carphosiderit, der vielleicht aus dem Metavoltit hervorgegangen ist. — In den Grotten der Faraglioni, Resten eines alten Trachyttuffkegels bei Porto di Levante auf Vulcano, sieht man den Metavoltit rosettenförmig auf Coquimbit u. anderen Mineralien. Von dem Copiapit, mit dem er der Farbe nach leicht verwechselt werden könnte, kann man ihn optisch (Copiapit monoklin) und mikrochemisch (Kaliumnachweis) unterscheiden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 30—36. Febr.) Hazard.

Eberhard Rimann, *Über calcitführenden Granit im Riesengebirge.* In der Bergfreiheitgrube setzt ein im Hangenden von verunreinigtem, krystallinem Kalkstein, im Liegenden von Granatepidotfels begrenzter Gang auf, dessen granitisches Gestein sehr feldspatreich (namentlich Plagioklas!), dagegen quarz- u. biotitarm ist, außerdem aber Calcit so führt, daß sich derselbe nur wenig später als die Plagioklase ausgeschieden haben kann. Die Frage, ob dieser Calcit primär ist oder von eingeschlossenem Kalkstein herrührt, läßt Vf. offen, neigt aber mehr der ersteren Auffassung zu. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 203—9. 1/4. Freiberg i. S.) Hazard.

J. H. L. Vogt, *Über magmatische Ausscheidungen von Eisenerz im Granit.* Im Granit der Lofoten treten platten- bis linsenförmige, wenige bis über 250 m lange und bis 35 m mächtige Einlagerungen von *Magnetit* auf, die nach Vf. magmatische Ausscheidungs- oder Differentiationsprodd. ähnlich wie die Titaneisenerze in Gabbros, die Chromeisenerze in Peridotiten darstellen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 86—89. 20/3. Kristiania.) Etzold.

P. Carles, *Fluor in den Mineralwässern.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 228—36. 1/3. — C. 1907. I. 753 u. 990.) Düsterbehn.

August Schmidt, *Über die Radioaktivität einiger Süßwasserquellen des Taunus. III.* Die zur Umrechnung der früher angegebenen Werte (Physikal. Ztschr. 6. 34. 402; C. 1905. I. 492; II. 388) in absolutes Maß nötigen Daten werden mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß man nur 10—20 Min. Luft durch das W. hindurchzupressen braucht; die zurückbleibenden Emanationsmengen sind gering und leicht zu berechnen. Der Marienbrunnen im Nerothal zeigt bei einer erneuten Unters. scharf die Abklingungskurve des Ra, während er früher ein anderes Verhalten aufwies. Es wird aufs neue festgestellt, daß die Therme Kurtz bei Wiesbaden radioaktive Elemente enthält. Uranpecherz ist nur 33 mal so aktiv als der Sinter dieser Quelle. Eine in bezug auf Temperatur u. Ergiebigkeit stark schwankende Süßwasserquelle („Wahlborn") wird in jedem Monat untersucht mit dem Ergebnis, daß die Radioaktivität mit der Ergiebigkeit zunimmt; weniger stark sind die Schwankungen der Quelle „Eiserne Hand". Die Radioaktivität des W. wächst mit dem Quotienten: Ausflußmenge/Temperatur; sie hängt nicht von den atmosphärischen Ndd. ab. Das Zerstreuungsvermögen der Luft in der Nähe der Quellen ist groß und nimmt mit dem Abstande von der Quelle rasch ab. (Physikal. Ztschr. 8. 107—12. 15/2. [Jan.] Wiesbaden.) W. A. Roth-Greifswald.

O. Scarpa, *Über die Radioaktivität der Vesuvlaven.* Der Vf. stellt die bisherigen Messungen an neueren vulkanischen Mineralien zusammen. Die größte Radioaktivität ist bisher von Elster u. Geitel an Tonerde aus Capri u. von Castorina an Tonen der Ätnagegend gefunden worden. Der Vf. untersucht Asche, Lava u. Lapilli vom Vesuvausbruch im April 1906, sowie auch vom September 1904 und gibt den Sättigungsstrom, auf die Gewichtseinheit bezogen, an. Mit U_3O_8 erhält er einen Strom von 765 $\times$ 10^{-15} Amp. Ein schwärzlicher, am 4—5. April gefallener Sand war am radioaktivsten (0,30 $\times$ 10^{-15} Amp.); ebenso stark war eine Lava von Bosco Cognoli aus den ersten Maitagen, dann folgt eine schlackige Lava von 1904. Überhaupt sind die Prodd. von 1904 im Durchschnitt radioaktiver als die von 1906. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Werte von so verschiedenen Materialien streng genommen nicht vergleichbar sind, weil die Wrkg. der Schichtdicke unbekannt ist. Als beste Vergleichssubstanz empfiehlt sich das metallische U. Der Vf. rechnet die vorliegenden Daten auf die Aktivität des U als Einheit um. Dann ist die Radioaktivität der Vesuvlaven von 1906 höchstens 1 $\times 10^{-4}$, während sie für Lapilli und Aschen bis auf 7 $\times$ 10^{-4} steigt, die stärksten Erden von Capri haben die Aktivität 110 $\times$ 10^{-4}, vulkanische Asche von Ischia 12, Ätnaerden bis 22, Erde aus der römischen Campagna bis 9. Ganz allgemein scheinen die Prodd. älterer Eruptionen die aktiveren zu sein. Die vulkanischen Prodd. sind durchweg radioaktiver als die gewöhnlichen Felsarten der Erdoberfläche. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 44—51. 6/1. Neapel. Inst. f. techn. Physik der K. Polyt. Hochschule.) W. A. Roth-Greifswald.

Analytische Chemie.

Enrico Clerici, *Bereitung von Flüssigkeiten zur Trennung von Mineralien.* Vf. hat versucht, die üblichen Fll. zur Trennung von Mineralien durch billigere und leichter herstellbare Lsgg. zu ersetzen. Durch Lösen von 200 g kryst. $BaBr_2$ mit 300 g $HgBr_2$ in 90 ccm W. und darauffolgendes gelindes Erhitzen erhält man etwa 180 ccm einer farblosen, mit W. in jedem Verhältnis verdünnbaren Fl., D^{18}.

3,137, die luft- und lichtbeständig ist und Vorzüge vor der THOULETschen Fl. (vgl. V. GOLDSCHMIDT, N. Jahrb. f. Mineral. **1881**. Beil. B. I. 178), die die gleiche D. zeigt, besitzt. Verss. mit *$SnBr_4$*, F. 29°, D. 3,32, *$CHBr_3$*, *$C_2H_2Br_4$* und anderen Lsgg. ergaben keine befriedigenden Resultate, dagegen erwiesen sich Salze des *Thalliums* mit organischen SS. geeigneter. *Thalliumformiat* schm. bei 95°, *-propionat* bei 135—140°, D. etwa 2,8, *-acetat* schm. bei 110°, D. 3,68, *-glykolat*, D. unter 3,95. Von diesen Salzen, einschließlich des Lactats, war nur das Formiat geeignet, von dem bei 10° sich 5 g in 1 ccm W. lösen, das geschmolzen eine farblose, bewegliche Fl. darstellt, und das selbst bei 110° sich kaum verändert; bei 12—26° ist das Thalliumformiat, D. 3,17—3,54, verwendbar an Stelle der THOULETschen, KLEINschen (C. r. d. l'Acad. des sciences **93**. 318) und der DUBOINschen Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 385), und über 26° auch der ROHRBACHschen (N. Jahrb. f. Mineral. **1883**. II. 186) vorzuziehen; geschmolzen ist das Thalliumformiat auch der Mischung von BRÉON (Bull. Soc. min. de France **1880**. 46), sowie den von RETGERS (N. Jahrb. f. Mineral. **1889**. II. 185) angegebenen schweren Fll., $AgNO_3$, bezw. $AgNO_3 + AgJ_3$, überlegen. Vf. hat ferner noch *Thalliumoxalat*, *-malonat*, *-maleat*, *-fumarat*, *-succinat*, *-citrat* und *-malat*, sämtlich bis auf das Malat gut krystallisierend, F. bis auf das Malonat über 140°, dargestellt; eine dem Formiat überlegenere Fl. bietet einzig und allein ein Gemisch von *Formiat* und *Malonat*, und zwar je 7 g in 1 ccm k. W. dar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 187—95. 3/2.) ROTH-Cöthen.

J. Gram, *Bestimmung von mineralischen Verunreinigungen in Futtermehlen mittels Tetrachlorkohlenstoffs.* Bei der Sedimentierung erhält man mit CCl_4 viel rascher und deutlicher als mit $CHCl_3$ eine Abtrennung der mineralischen Verunreinigungen. — Die chemische Behandlung der Rohasche gibt fehlerhafte Resultate, da die in den Samenschalen enthaltene SiO_2 beim Kochen mit Alkalien nur unvollständig gelöst wird, andererseits aber der Kalk durch SS. gelöst u. somit der Best. entzogen wird. Bei stark gepreßten Mehlen ist die Einäscherung, bei Futtermitteln mit kieselreichen Schalen die Sedimentierung vorzuziehen; in den anderen Fällen zeigen beide Verff. genügende Übereinstimmung. (Chem.-Ztg. **31**. 350. 3/4. Kristiania.) FRANZ.

J. Negreanu, *Die elektrische Widerstandskraft betrachtet als Mittel zur Unterscheidung von Trinkwässern.* Vf. hat die Größe des Widerstandes einiger Trinkwässer Rumäniens bestimmt, stellt sie mit Literaturangaben über die Trinkwässer von Wien, Gießen, Lyon und Paris zusammen und kommt zu dem Schluß, daß die Widerstände der trinkbaren Wässer bei 18° zwischen 1300 u. 4000—5000 Ohm-cm liegen und für jedes Wasser eine Konstante bedeuten. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci **15**. 271—81. Sept.—Dez. [Dez.] 1906.) LEIMBACH.

Arthur A. Noyes u. **William C. Bray**, *Ein System der qualitativen Analyse für die gewöhnlichen Elemente.* Einleitung: *Abriß der Untersuchung.* Erster Teil: *Herstellung der Lösung.* Zweiter Teil: *Analyse der Silber-, Kupfer- und Zinngruppen.* Über die Wirksamkeit der verschiedenen Trennungsmethoden u. die Genauigkeit der speziellen Identitätsrkk. liegen aus der letzten Zeit keine Unterss. vor. 1—2 mg setzen sich die Vff. als Grenze und suchen Farbrkk. zu vermeiden, da diese keine Möglichkeit einer ungefähren Abschätzung der vorhandenen Substanzmenge geben. Außer den gewöhnlichen Elementen werden die wichtigsten der „seltenen" Elemente berücksichtigt (Tl, Au, Pt, Se, Te, Mo, Ti, Zr, U, V, Be). Auf die Erklärung der Rkk. an der Hand der Ionentheorie und des Massenwirkungsgesetzes wird Wert gelegt. — Die Einteilung des Stoffes ist im einzelnen wie bei dem umfassenderen „Allgemeinen System der Analyse" (cf. Chem. News **93**. 134ff.;

C. 1906. II. 69 und 627): Allgemeine Diskussion, tabellarische Anweisung, Verss. und Bemerkungen dazu, Beleganalysen, bestätigende Verss. und Hinweise. Die Einteilung in die Gruppen des Ag, des Cu, des Sn, des Fe, Erdalkali- und Alkaligruppe ist die übliche.

I. Das Auflösen erfordert oft mehr Überlegung und Übung als die Trennung und wird daher von den Vff. ebenfalls systematisch behandelt. Lötrohrprobe u. Aufschließen mit Soda werden vermieden. Die Vff. lassen mit H_2SO_4 + HF aufschließen, wodurch keine fremden Metalle eingeführt werden. Erst was dann noch ungel. bleibt, wird mit Alkalicarbonat u. -nitrat geschmolzen, ein etwa noch verbleibender unl. Rückstand mit KOH.

Vorproben: 1. Prüfung auf *organische* Substanz durch Erhitzen im Röhrchen (ebenso auf W.). Ist organische Substanz vorhanden, mit H_2SO_4 u. HNO_3 erhitzen, HNO_3 fortdampfen, mit W. aufnehmen. *Rückstand* siehe Tabelle.

2. Prüfung auf vollständige Löslichkeit in W. und Rk. der Lsg. Die *Lösung*, direkt erhalten oder nach Zerstörung des organischen, mit HCl fällen, filtrieren. Alkal. Lsgg. vorher mit HNO_3 versetzen. *Nd.* bei 1. AgCl, bei 2. AgCl, HgCl u. teilweise $PbCl_2$ und TlCl. Die *Filtrate* werden mit H_2S behandelt. *In W. unl. Substanzen* werden mit konzentrierter HNO_3 erhitzt, abgedampft, getrocknet und mit verdünnter HNO_3 aufgenommen. Die Lösung wird mit HCl versetzt, das Filtrat nach dem Eindampfen ebenfalls. Was *in HNO_3 unl.* bleibt, wird mit HCl u. Königswasser erhitzt, eingedampft, getrocknet und mit verd. HCl aufgenommen. Die *Lsg.* wird mit H_2S behandelt, der *Rückstand* nach der Tabelle. Ein *metallischer Rückstand* aus einer Legierung wird mit Na_2O_2 geschmolzen, sonst wie folgt behandelt:

Tabelle I.

Erhitzen mit H_2SO_4 u. HF, HF durch Eindampfen vertreiben, verdünnen. Kochen.

<table>
<tr><td rowspan="4">Gas: SiF_4 Ggw. von Si</td><td rowspan="4">Lsg.: Alle Elemente außer Pb, Ba, Sr; mit H_2S behandeln.</td><td colspan="4">Rückstand: Pb, Ba, Sr als Sulfate vollständig, Ca, Bi, Cr teilweise. Sb_2O_5, WO_3, ursprüngliches SnO_2, Al_2O_3, TiO_2, $FeO \cdot Cr_2O_3$, manche Silicate. — Mit Na_2CO_3-Lsg. kochen.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Lsg.: Na_2WO_4 W. nachzuweisen: Nach Zusatz von HNO_3 eindampfen, in W. lösen, kochen, abkühlen: Gelber Nd. Reduktionsprobe blaue Färbung.</td><td colspan="3">Rückstand: Pb, Bi, Sr, Ca als Carbonate, Ba teils als Sulfat. Der Rest des obigen außer WO_3. Mit HCl erhitzen.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Lsg.: Pb, Bi, Sb, Cr, Ca, Sr, Ba teilweise; mit H_2S behandeln.</td><td colspan="2">Rückstand: Ein Teil von Cr und Ba als Sulfat, MoS_2. Natürliche Oxyde u. Silicate. Schmelzen mit Na_2CO_3-KNO_3, mit HCl aufnehmen, eindampfen, mit verd. HCl aufnehmen.</td></tr>
<tr><td>Lsg.: Auf alle Elemente außer Alkali zu prüfen.</td><td>Rückst.: SiO_2, SnO_2, TiO_2, Al_2O_3. SiO_2 mit HF entfernen. Rückstand mit KOH schm.</td></tr>
</table>

Zu jeder Prozedur werden genaue Vorschriften, Erklärungen u. Belege gegeben, auf die nicht näher eingegangen werden kann.

II. Analyse der Ag-, Cu-, Sn-Gruppe. In der Ag-Gruppe ist Tl mit berücksichtigt worden. Zu dem h., wss. Auszug wird H_2SO_4 gefügt, um das Pb zu fällen, zum Filtrat KJ; ein gelber Nd. zeigt die Ggw. von Tl an. Bei der Fällung

mit H_2S wird auf die Menge der S. u. auf die Temperatur besonders aufmerksam gemacht (Fällung zuerst aus heißer, mäßig saurer Lösung; dann in der Kälte aus verdünnter). Die hohe Konzentration der S. hält Hydrolyse hintan und beschleunigt die Fällung des As; die hohe Temperatur befördert die Fällung des As, Pt, Mo und erzeugt einen leicht filtrierbaren Niederschlag. Bei dem zweiten Einleiten in der Kälte fallen die letzten Reste PbS und CdS, ohne daß Ni, Zn u. Fe mit niedergeschlagen werden. Die Trennung der Cu- und Sn-Gruppe mittels Ammoniumpolysulfid ist wenig befriedigend; da stets etwas Sn, Au, Pt, Mo bei der Cu-Gruppe bleibt, und etwas Cu und Hg in Lsg. geht. Liegen Stanniverbb. und fünfwertige Antimonverbb. vor, so kann man Ammoniummonosulfid verwenden, das weniger unbequem ist. Bei der Cu-Gruppe ist Rücksicht auf $BaSO_4$ genommen, das sekundär ausfallen kann (Extraktion des H_2SO_4-Nd. mit Ammoniumacetat). Der in HNO_3 unl. Teil des H_2S-Nd. wird mit Bromwasser behandelt, wobei nur SnO_2 unl. zurückbleibt. Aus der Lsg. wird das Pt mit KCl gefällt, aus dem Filtrat davon das Au, nach dem Alkalischmachen, mit Oxalsäure und aufkochen. As, Sb und Sn werden nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in HCl getrennt. Die selteneren Elemente bleiben beim As, s. Tabelle:

Tabelle II.

Nd. aus der Ammoniumsulfidlsg.: As, Sb, Sn Pt, Au, Se, Te, Mo mit 10 ccm HCl von der D. 1,20 erhitzen.

<table>
<tr><td colspan="2">Lsg.: Sb, Sn. Auf 50 ccm verdünnen, erhitzen, H_2S einleiten.</td><td colspan="6">Rückstand: As, Pt, Au, Se, Te, Mo. In HCl + $KClO_3$ lösen, einengen.</td></tr>
<tr><td>Oranger Nd.: Sb; in HCl lösen. Zn u. Pt zufügen.</td><td>Lsg.: Sn. Abkühlen, verdünnen, H_2S einleiten.</td><td>Gelber Nd.: K_2PtCl_6. In h. W. lösen, KJ zufügen.</td><td colspan="5">Filtrat: As, Au, Se, Te, Mo. NH_4OH, NH_4Cl, $MgCl_2$ zufügen.</td></tr>
<tr><td>Schwarzer Absatz Sb. Mit NaOCl behandeln.</td><td>Gelber Nd.: Sn. In HCl lösen, Zn zufügen.</td><td>Dunkle Rotfärbung: K_2PtJ_6.</td><td>Weißer Nd.: $MgNH_4 \cdot AsO_4$ in HCl lösen H_2S einleiten.</td><td colspan="4">Filtrat mit Oxalsäure erhitzen, filtrieren.</td></tr>
<tr><td>Schwarzer Absatz Sb.</td><td>Grauer Absatz Zn. In HCl lösen. Sublimatprobe.</td><td></td><td>Gelber Nd.: As.</td><td>Nd. purpurn oder dunkelgelb: Au.</td><td colspan="3">Filtrat eindampfen, starke HCl und $Na_2S_2O_3$ zufügen.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Roter Nd.: Se.</td><td colspan="2">Filtrat: W. und KJ zufügen.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Schwarzer Nd.: Te.</td><td>Filtrat: SO_2 fortkochen. KCNS u. Zn zufügen.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Tiefrote Farbe $Mo(CNS)_4$.</td></tr>
</table>

Auf die hier besonders zahlreichen Bemerkungen, Erklärungen u. Beleganalysen sei hingewiesen. Durch spezielle Verss. wird jede Etappe des Analysenganges gesichert. Interessenten finden im Anhang ein vollständiges Literaturverzeichnis. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 137—205. Febr. 1907. [13/12. 1906.] Research. Lab. of Phys. Chem. Mass. Inst. of Technol.) W. A. Roth-Greifswald.

E. Rupp und **J. Mielck**, *Über die Bestimmung superoxydischer Verbindungen mittels Alkalihypojodit.* (Vgl. S. 587). Superoxydische Verbb. lassen sich auch jodo-

metrisch in rapid verlaufender Rk. bestimmen, wenn man sie mit alkal. Jodlsg. behandelt, wobei das gebildete Alkalihypojodit unter Entw. von O_2 reduziert wird: $M'_2O_2 + NaJO = O_2 + NaJ + M'_2O$. Zur Rückbest. unverbrauchten Hypojodits werden die Reaktionsgemische angesäuert und das wieder ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat gemessen. Voraussetzung für die Ausführbarkeit der Hypojoditmethode ist die Wasserlöslichkeit des Untersuchungsobjektes. — Zur Best. des *Wasserstoffsuperoxyds* verdünnt man die H_2O_2-Lsg. mit W. auf einen Gehalt von 0,05—0,2 Gewichtsprozenten, versetzt 10—25 ccm der Fl. mit ca. 5 ccm Kali- oder Natronlauge, gibt unter Umschwenken 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu, säuert nach 5 Minuten mit HCl an und titriert mit Thiosulfat zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,0017 g H_2O_2. — Zur Best. der *Perborate* löst man 0,1 g des Präparates in 50 ccm W., setzt 20 ccm n. KOH und 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu, säuert mit 20 ccm verd. HCl an und titriert mit Thiosulfat zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,0077 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$. Will man die Best. nach der Jodwasserstoffmethode ausführen, so muß man die Reihenfolge: KJ-Lsg. + verd. H_2SO_4 + Perborat einhalten und das ausgeschiedene Jod nach 15- bis spätestens 30 Minuten zurücktitrieren. — Bei der Best. der *Percarbonate* lassen die Resultate wegen des geringen O-Verlustes beim Auflösen der Präparate etwas zu wünschen übrig. Zum Teil läßt sich der Unterwert durch Vornahme der Lsg. in eiskaltem W. vermeiden. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,0099 g $K_2C_2O_6$. — Barium-, Calcium-, Magnesium- und Zinksuperoxyd lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit in W. durch Jodlauge nicht bestimmen. Man bleibt hier, abgesehen von der Permanganatmethode, auf das Jodwasserstoffverf. (Arch. der Pharm. **240**. 437; C. **1902**. II. 962) angewiesen. Zur Best. des *Zinksuperoxyds* löst man 0,2 g des Präparates in 25 ccm verd. H_2SO_4, setzt 25 ccm W. und 2 g KJ hinzu u. titriert nach 10—15 Min. mit Thiosulfat zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,00485 g ZnO_2. — Natriumsuperoxydpräparate sind wegen der stürmischen O-Entw. beim Zusammenbringen mit W. durch Jodlauge nicht bestimmbar. Die Persulfate sind der Jodlauge gegenüber indifferent. (Arch. der Pharm. **245**. 5—12. 23/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Aronstein, *Über die Methoden, um kleine Mengen weißen Phosphor neben großen Mengen Phosphorsesquisulfür nachzuweisen.* Vf. hält seine Bedenken gegen die Bleiacetatmethode VAN EIJKs (vergl. C. **1906**. I. 1906; II. 358. 977. 1583) aufrecht. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die in der Arbeit VAN EIJKs (Chemisch Weekblad **3**. 367; C. **1906**. II. 358) angegebene einfache Best. des weißen P neben P_4S_3 durch Extraktion mit CS_2 und Verreiben des Verdampfungsrückstandes von MÖRNER herrührt. (Chemisch Weekblad **4**. 183—91. 30/3. [März.] Delft. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

J. Davidsohn und **G. Weber**, *Bestimmung des freien und des kohlensauren Alkalis in der Seife.* Vff. erörtern die in Vorschlag gebrachten und in Anwendung befindlichen Methoden zur Best. des *freien* u. des *kohlensauren Alkalis* u. sprechen sich dahin aus, daß dieselben, was Genauigkeit und Zeitaufwand betrifft, viel zu wünschen übrig lassen. An Hand von Verss. zeigen sie, daß nach der *$BaCl_2$-Methode* immer ein zu hoher Gehalt an freiem Alkali gefunden wird, und erklären dies mit der schwachen Dissoziation der Bariumseife bei Ggw. von W. Die Vff. schlagen folgendes, von ihnen ausgearbeitetes Verf. vor: 5 g Seife werden auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Kühlrohres mit 100 ccm 60%ig. A. behandelt. Nachdem sich die Seife gelöst hat, fügt man $BaCl_2$ (10%) im Überschuß hinzu. Ohne den gebildeten Nd. (bestehend aus Barytseife u. $BaCO_3$) abzufiltrieren, titriert man mit $^1/_{10}$-n. HCl (Phenolphthalein als Indicator) und erhält so den Gehalt an freiem Alkali. Zur Best. des Carbonats löst man ebenfalls 5 g Seife in etwa 150 ccm

60%ig. A. in der Wärme und läßt nach erfolgter Lsg. vollständig erkalten. Erstarrt dabei das Ganze zu einer Gallerte, so gibt man noch etwa 50 ccm A. hinzu und titriert die kalte Lsg. mit $^1/_{10}$-n. HCl (Indicator: Phenolphthalein). Die Berechnung des analytischen Befundes ist aus dem Original ersichtlich. Vff. haben die Methode mit einer vollkommen neutralen Seife, der sie wechselnde Mengen NaOH u. Na_2CO_3 zusetzten, kontrolliert. Die vollständig befriedigenden Resultate sind in einer Tabelle niedergelegt. (Seifensieder-Ztg. **34**. 41—43. 16/1. 61—62. 23/1. [10/11. 1906.] Berlin. Chem. Inst. f. d. Seifenind. von DAVIDSOHN und JUNGMANN.) GEITZ.

Ferdinand K. Kopecky, *Die Basizität der Chrombrühen.* Unter „Basizität" der Chrombrühen versteht man das Verhältnis des Chromoxyds zur S., das für die praktischen Zwecke der Gerberei von Bedeutung ist. Zur Best. dieser Basizität verwendet Vf. Magnesiumoxyd oder noch besser Magnesiumcarbonat, das das Chrom vollständig fällt. Zunächst muß man bei der Unters. von Chrombrühen die Fl. auf H_2SO_4 und HCl, dann auf organische Substanzen, wie Zucker, Stärke, Glycerin, A., Aldehyde und Ketone, mit FEHLINGscher Lsg. prüfen. Die verd. Chromlsg. mit etwa 0,1—0,15 g Cr_2O_3 wird sodann mit einigen Tropfen konz. HCl etwas gekocht, mit wenig überschüssigem verd. NH_3 gefällt, wieder gekocht, filtriert, gut ausgewaschen und der Nd. dann geglüht und gewogen. Nachdem man so $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Cr_2O_3$ bestimmt hat, oxydiert man und bestimmt das Cr mit $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlsg., von der 1 ccm = 0,00255 Cr_2O_3 ist. Noch richtiger als die Basizität ist es, die „Acidität" zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird eine Fl., die genau 15,3 g Cr_2O_3 enthält, zu einem 1 verd., 50 ccm davon mit 2 g $MgCO_3$ langsam zum Sieden erhitzt, alle CO_2 ausgetrieben, zu 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm des klaren, farblosen Filtrats das Mg mit der Oxalatmethode bestimmt. Das Gewicht des Rückstandes gibt, mit 4 multipliziert, die Menge des von der S. neutralisierten MgO für 100 ccm der Chromlsg., bezw. für 10 g Chromalaun oder für 1,53 g Chromoxyd an. Vf. schlägt vor, die Acidität von Chrombrühen in cg von MgO nach der beschriebenen Methode ermittelt auszugeben, berechnet auf 10 g Chromalaun oder 1,53 g Cr_2O_3. (Collegium **1907**. 78—80. 23/2. und 82—84. 2/3.) ROTH-Cöthen.

W. Appelius und **R. Schall**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität von Chrombrühen und Chromextrakten.* Veranlaßt durch die Arbeit von KOPECKY (vgl. vorst. Ref.), teilen Vff. mit, daß sie mit der Ausarbeitung eines ähnlichen Verf., wie es KOPECKY angegeben hat, beschäftigt sind. Vff. verwenden überschüssiges $CaCO_3$, auf das Chromisalze wirken nach dem Schema:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O = 3CaSO_4 + Cr_2(OH)_6 + 3CO_2.$$

Die freiwerdende CO_2 ist der an das Cr gebundenen S. äquivalent, und durch ihre Best. läßt sich leicht die Menge der an Cr gebundenen S. berechnen. Nähere Mitteilungen sollen folgen. (Collegium **1907**. 106. 16/3. [7/3.] Freiberg i. S. Lab. d. Deutschen Gerberschule.) ROTH-Cöthen.

G. v. Knorre, *Über die Manganbestimmung bei Anwesenheit von Wolfram.* Da bei der Best. des Mn mit *Persulfat* und *Wasserstoffsuperoxyd* (Ztschr. f. angew. Ch. **14**. 1149; C. **1901**. II. 1278) bei Anwesenheit von Wo (auch Mo) stets zu hohe Werte gefunden wurden, hat Vf. die Methode in nachstehender Weise modifiziert: 2—10 g der Probe werden in einer CO_2-Atmosphäre (am besten unter Anwendung der JAHODAschen Vorrichtung, Ztschr. f. angew. Ch. **1889**. 87; C. **89**. I. 480.) in verd. H_2SO_4 in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten wird das ungelöst gebliebene metallische Wo rasch abfiltriert und mit wenig W. ausgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man dann das Mn mit *Persulfat* in bekannter Weise aus. Der Nd.

wird abfiltriert, mit wenig W. ausgewaschen und in titrierter *Ferrosulfatlsg.* gelöst. Der Überschuß des $FeSO_4$ wird schließlich mit $KMnO_4$ gemessen. Wegen der Einzelheiten des Verf. sei auf das Original verwiesen. Aus den angeführten Beleganalysen ist die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode ersichtlich. (Stahl u. Eisen 27. 380—83. 13/3.) GEITZ.

E. Feder, *Eine neue Quecksilberlösung als Reagens auf Aldehyde, insbesondere Formaldehyd.* Versetzt man eine 2%ig. $HgCl_2$-Lsg. mit dem gleichen Volumen einer Lsg. von 10 g Natriumthiosulfat und 8 g NaOH in 100 ccm W., so erhält man eine klare Lsg. von Quecksilberthiosulfat, bezw. Natriumquecksilberthiosulfat, welche mit den kleinsten Mengen Formaldehyd augenblicklich eine sich allmählich verstärkende Abscheidung von metallischem Hg gibt, mit Ammoniumsalzen aber absolut nicht reagiert. Diese Lsg. besitzt jedoch den Nachteil, daß sie sich relativ schnell unter Trübung zers. Verwendet man an Stelle von Natriumthiosulfat Natriumsulfit, so resultiert eine weit stabilere Lsg., die allerdings mit wenig Ammoniumsalz einen Nd. gibt. Dieser Nd. ist jedoch weiß gefärbt u. mit dem durch Aldehyde erzeugten grauen Nd. von metallischem Hg nicht zu verwechseln. Man bereitet dieses Reagens in der Weise, daß man einerseits 20 g $HgCl_2$, andererseits 100 g Natriumsulfit und 80 g NaOH in W. zu je 1000 ccm löst und beide Lsgg. getrennt aufbewahrt. Bei Gebrauch mischt man gleiche Volumina der beiden Lsgg., und zwar gießt man die alkal. Sulfitlsg. unter Rühren möglichst rasch in die $HgCl_2$-Lsg. 0,2 mg Formaldehyd rufen in 10 ccm des Reagenses schon nach wenigen Sekunden, 0,05 mg nach 1—2 Minuten eine deutliche Rk. hervor. Die Abscheidung von metallischem Hg verläuft quantitativ, wie diesbezügliche Verss. lehrten; 200 mg Hg entsprechen 30 mg HCHO. — Traubenzucker reduziert das Reagens ebenfalls, doch kann letzteres in der vorliegenden Konzentration zur Unters. von Harn auf Traubenzucker keine Verwendung finden, da es auch durch zuckerfreien Harn bereits reduziert wird. (Arch. der Pharm. 245. 25—28. 23/2. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Aachen.) DÜSTERBEHN.

K. Farnsteiner, *Untersuchungen über ein Verfahren zur Bestimmung des wahren Alkalitätswertes der Aschen.* Unter der Alkalität einer Asche ist der Überschuß an Basen zu verstehen, welcher nach normaler Bindung der vorhandenen Mineralsäuren frei oder für Kohlensäure u. Kieselsäure verfügbar bleibt. Infolge des Verhaltens der Phosphate gegen die gebräuchlichen Reagenzien erhält man jedoch bei dem jetzt allgemein üblichen direkten Verf. der Alkalitätsbest. oft unrichtige Resultate, da die primären und sekundären Phosphate sauer reagieren. Um diesen Übelstand zu beseitigen, fällt Vf. die Phosphorsäure aus einer salzsauren, vollkommen CO_2-freien Lsg. der Asche durch $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ u. einem Überschuß von titriertem Ammoniak aus und bestimmt die Menge der verbrauchten S. oder NH_3 durch Zurücktitrieren. Silicate stören dabei nicht, die SiO_2 ist indifferent gegen die gebräuchlichen Indicatoren; infolgedessen können die Silicate wie Carbonate behandelt werden. Besonderer Wert ist bei diesem Verf. auf eine sorgfältige verlustlose Veraschung zu legen; zur Rückverwandlung gebildeter Oxyde in Carbonate setzt Vf. schon beim Eindampfen der wss. Lsg. Ammoniumcarbonat hinzu, nicht erst der Asche selbst. Von dem größeren oder geringeren CO_2-Gehalt der Asche hängt die Weiterbehandlung ab. Braust eine Probe mit verd. HCl stark auf, enthält sie also viel CO_2, so trocknet man etwa 0,2—0,3 g der Asche in einer Platinschale scharf, bestimmt ihr Gewicht, verrührt sie mit wenig W. und bringt sie durch Zugabe von 10—20 ccm $^1/_2$-n. HCl bei gelinder Wärme in Lsg. Nach Überspülen in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm erhitzt man die Fl. zum Sieden u. erhält sie darin 3—5 Minuten. Die erkaltete Lsg. gibt man mit Hilfe von 20—30 ccm W. in einen mit Glasstopfen verschließbaren 100 ccm-Meßzylinder, setzt 5—10 ccm genau

neutraler Chlorcalciumlsg. (5 g trocknes $CaCl_2$ und 10 g NH_4Cl in 100 ccm) und 10—20 ccm $^1/_2$-n. NH_3-Lsg. hinzu u. bringt alles durch CO_2-freies W. auf 100 ccm. Nach mehrfachem Umschütteln und Absetzenlassen über Nacht pipettiert man 25—50 ccm der klaren Fl. ab und titriert sie nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange mit $^1/_{10}$-n. HCl. Die Alkalität für n g Asche ist $= S + s - n$, worin S das Volumen der zur Lsg. verwandten S. in ccm n. S., n das Volumen des zugesetzten NH_3 in ccm n. NH_3 und s das Volumen der beim Zurücktitrieren für die ganze Substanzmenge verbrauchten S. in ccm n. S. ist.

CO_2-arme Aschen können Pyrophosphate enthalten, sie werden besser erst zur Umwandlung der letzteren in Orthophosphate eine Stunde lang in einem geschlossenen App., z. B. in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, von welchem ein in einen Trichter endigendes Rohr nach unten führt, das mit dem Trichter in W. eintaucht, mit 20 ccm $^1/_2$-n. HCl zum Sd. erhitzt. Pyrophosphathaltige Aschen zeigen, in dieser Weise untersucht, negative Alkalitätswerte, während man in einer k. hergestellten u. sofort weiter verarbeiteten Lsg. gewöhnlich wenig von 0 abweichende Werte erhält. *Vf.* zeigt an einer großen Zahl chemischer Verbb. (Phosphate), sowie künstlichen Gemischen die Richtigkeit seiner Methode im Gegensatz zu den nach dem bisherigen Verf. erhaltenen Resultaten und gibt an einer Reihe Aschen von Fruchtsäften, Wein, Bier, Tabak, Pfeffer, Kakao, Mehl, Superphosphat Beispiele zur praktischen Anwendung seines Verf., welche im Original nachzulesen sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 305—38. 15/3. [Jan.] Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) DITTRICH.

J. Marcusson u. **H. Schlüter**, *Bestimmung von Paraffin in Ozokerit u. Ceresin.* Das von ULZER und SOMMER (Chem.-Ztg. **30**. 142; C. **1906**. I. 966) angegebene refraktometrische Verf. kann für sich allein nicht zur Beurteilung von *Ceresin* angewendet werden, da die für die Refraktion des Ceresins angegebenen Grenzen viel zu eng sind. Vff. greifen auf ein von GRAEFE zum qualitativen Nachweis von Ceresin in *Paraffin* ausgearbeitetes Verf. zurück, welches sich darauf stützt, daß aus einer Lsg. von Ceresin in CS_2 durch A. + Ä. unter gewissen Bedingungen 55—66% KW-stoffe gefällt werden, während Paraffine gel. bleiben; aus der Lsg. eines Gemisches wird um so mehr gefällt, je weniger Paraffin vorhanden ist: Es werden stets ca. 60% des im Gemisch enthaltenen Ceresins gefällt, woraus sich der Paraffingehalt berechnen läßt. Man arbeitet wie folgt: 3 g der von Beschwerungsmitteln befreiten Ceresinprobe werden in 30 ccm CS_2 unter Erwärmen gelöst. Man kühlt auf 25° ab und setzt 300 ccm A.-Ä. (1 : 1) von 25° hinzu; der Nd. wird schnell abgesaugt, mit A.-Ä. von 25° gewaschen, mit w. Bzl. in ein Schälchen gespült und als Rückstand (a) gewogen. Der Prozentgehalt (p) an Paraffin ist dann: $p = 100 - \frac{100\,a}{60} = \frac{5}{3}(60 - a)$. Beträgt die Fällung weniger als 50%, so ist das Ceresin verfälscht, für Zahlen von 50—55% ist eine Prüfung der in Lsg. gebliebenen Anteile durch Wiederholung des Verf. notwendig. Die refraktometrische Unters. ergibt stark differierende Werte zwischen den einzelnen Fällungen, wenn Mischungen vorliegen. Das Verf. muß noch weiter erprobt werden. Für die Unters. von *Ozokerit* wird dieser zuvor in Ceresin übergeführt. (Chem.-Ztg. **31**. 348—49. 3/4. Groß-Lichterfelde West. K. Mater.-Prüfgs.-Amt.) FRANZ.

W. H. Simmons, *Linaloeöl.* Die Unzulänglichkeit des bisherigen Verf. zur quantitativen Best. des *Linalools* empfindend, wandte Vf. das von BOULEZ empfohlene Verf. (S. 675) an und erhielt damit günstige Ergebnisse, nämlich für den reinen Alkohol 100% und für Linaloeöl 88% Linalool. (The Chemist and Druggist **70**. 496. 30/3.) HELLE.

O. Neumann, *Vergleichende Wasserbestimmungen in Gerste und Malz mittels verschiedener Trockenschränke.* Die Abhandlung erstreckt sich auf den Vergleich der nach dem System der bekannten Toluol- u. CHRISTschen Trockenschränke gebauten App. einerseits und andererseits der Trockenschränke nach ULSCH und SCHOLVIEN. Vf. bezeichnet den SCHOLVIENschen und ULSCHschen Trockenapp. als eine beachtenswerte Bereicherung unserer Laboratoriumshilfsmittel. (Wchschr. f. Brauerei **24.** 153—55. 23/3. Berlin. Stickstofflab. der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.)
PROSKAUER.

O. Wenglein, *Über die Beziehungen zwischen dem durch Polarisation erhaltenen Stärkewert und dem Eiweiß- und Extraktgehalt der Gerste.* Das Polarisationsverf. (vgl. LINTNER, S. 1078) liefert Werte, welche dem wahren Stärkegehalt jedenfalls nahe kommen, so daß die Best. der *Stärke,* des in quantitativer Beziehung wichtigsten Bestandteiles der Gerste, wieder in Aufnahme kommen kann. Der Vf. sucht nun Beziehungen der nach diesem Verf. gefundenen Werte zum Eiweiß- und Extraktgehalt. Es zeigt sich deutlicher als bei älteren Werten, daß mit steigendem Proteingehalt im allgemeinen der Stärkegehalt abnimmt, und zwar entspricht ziemlich regelmäßig einer Steigerung um 1 % Protein eine Abnahme um 1 % Stärke. Ausnahmen werden wohl damit zu erklären sein, daß der Faktor 6,25 für die Umrechnung von N auf Eiweiß nicht immer zutreffend ist. Ferner sinkt der Extraktgehalt mit steigendem Eiweißgehalt; Ausnahmen werden wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Dagegen zeigen die Unterschiede zwischen Stärke u. Extrakt relativ kleine Schwankungen. Man kann den Extraktgehalt annähernd berechnen, wenn man zu dem durch Polarisation gefundenen Stärkewert 14,7 addiert. Der Stärke- und Extraktgehalt dürfte dem Eiweißgehalt bei der Beurteilung der Gerste voranzustellen sein. Eine Tabelle enthält die dem Drehungswinkel entsprechenden Stärke-% und die daraus berechneten Extraktzahlen. — Bei Anwendung von nur 30 ccm HCl erhält man bei gleichen Resultaten weniger gefärbte Lsgg., wodurch das Polarisieren erleichtert wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30.** 157—60. 23/3. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)
FRANZ.

E. Carlinfanti und G. Pierandrei, *Beitrag zur Milchanalyse.* Vff. gründen die Unters. der Milch auf die Best. des N-Gehaltes in dem mittels Labfl. bereiteten Milchserum. *Kuhmilch* gibt unter diesen Umständen stets ein Serum, D. 1,025 bis 1,0265, Mittel 1,026; durch Zusatz von W. wird z. B. schon bei 10 % die D. dieses Serums auf 1,0235 erniedrigt. Der Prozentgehalt an N muß für das mit der nach SOXHLET (Milch-Ztg. **1877.** 497. 514) bereiteten Labfl. gewonnene Serum reiner Kuhmilch im Mittel 72,0 mg betragen. Bei einem Prozentgehalt an N über 80 mg ist die Ggw. von *Schafsmilch,* bezw. -molke anzunehmen. Wenn 10 ccm der zu prüfenden Milch mit einem Tropfen der wss.-alkoh. SOXHLETschen Labfl. (1 : 10000) bei 35—40° im Wasserbade in 10 Minuten nicht koaguliert, sondern dies erst tut nach Einleiten von CO_2, liegt anscheinend gekochte Milch vor. Falls auch dann noch kein Koagulieren eintritt, ist der Zusatz eines Alkalicarbonats zur Milch anzunehmen, und die Asche derselben darauf zu prüfen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6.** 26—34. Jan. Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Arturo Primavera, *Über eine neue klinische Methode der quantitativen Bestimmung von Frauenmilchbutter.* Das Verf. besteht darin, daß man in einer Milchprobe die Zahl der Fettkügelchen wie bei den roten Blutkörperchen u. Mk. zählt und eine gewisse Anzahl (100) derselben mißt. Aus dem durchschnittlichen Diameter eines Kügelchens läßt sich nach der Formel $V = \frac{1}{6} \pi d^3$ das Volumen eines Kügelchens wie auch das Fettvolumen in einem cmm, bezw. in einem Liter leicht

ausrechnen. Diese Zahl, durch die D. der Butter (0,97) dividiert, gibt das Fettgewicht an. — Das Verf. (näheres cf. Original) ist genauer als die bisher gebrauchten klinischen Verff., wenn es auch die Genauigkeit des Verf. von Soxhlet nicht erreicht. (Biochem. Ztschr. 3. 508—18. 25/3. [9/2.] Neapel. Ist. di Chim. Fisiol. della Regia Università.) Rona.

W. Bettges, *Zum Nachweis von Sarcinen.* Die bisher mit der vom Vf. und Heller (Wchschr. f. Brauerei 23. 69; C. 1906. I. 1039) veröffentlichten Methode gemachten Erfahrungen ließen Ermittlungen über den Alkoholgehalt verschiedener Biere nach der Sterilisation unter Druck als wünschenswert erscheinen, um an der Hand der gefundenen Werte eine genaue Arbeitsweise festzulegen, welche bei Herst. des Nährbodens die Gewinnung eines bestimmten Gehaltes an A. gewährleistet. Nach den bei allen Verss. gemachten Erfahrungen geht bei der Sterilisation von Bier in mit Wattebausch verschlossenen Flaschen die Abnahme des Alkoholgehaltes, solange der Druck 1,5 Atmosphären nicht übersteigt, nicht in dem Maße vor sich, als nach den Angaben der Literatur angenommen werden mußte. Weiterhin muß geschlossen werden, daß infolge der großen Schwankungen, welche über 1 Atmosphäre vorkommen können, ein Bier von bestimmtem Alkoholgehalt nicht erzielt werden kann. Die Sterilisation von alkoholhaltigen Fll. muß in gut verschlossenen Flaschen vorgenommen werden, wenn man einen bestimmten Alkoholgehalt erstrebt. Das Nährsubstrat wurde demgemäß so hergestellt, daß 1 l abgekochte, ungehopfte Würze aus hellem Malz von etwa 18% Balling mit 1—2% abgepreßter, frischer u. hochvergärender Hefe zur Gärung angestellt u. schließlich zur Endvergärung gebracht wurde. Dieses Bier wird filtriert, entkohlensäuert, sein scheinbarer Extrakt festgestellt, woraus sein Alkoholgehalt bekannt wird, und dann zur Abscheidung überschüssiger Eiweißstoffe 15 Minuten in Flaschen mit Patentverschluß bei 1,5 Atmosphären erhitzt. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Eiweißstoffe abfiltriert und die restierende Flüssigkeitsmenge wird am besten durch Wägen bestimmt. Zur Reduktion der Alkoholmenge von 4 oder 5% wird ein Teil des blank filtrierten Bieres zum Kochen gebracht und gleichzeitig durch Zusatz einer genügenden Menge Malz- oder Gerstenmehl oder besser durch Verwendung einer l. rohen Malz- oder Gerstenstärke kleistertrübe gemacht. Nach dem Absetzen wird die erhaltene Fl. mit einer 1 : 10 verd. NH_3-Lsg. neutralisiert und das hierauf gewonnene Filtrat sterilisiert. Dieser Nährboden eignet sich zur Anwendung beim Sarcinenachweise.

Das Gesamtresultat der vorgenommenen Nachprüfung bezüglich des Alkoholgehaltes, sowie der gemachten Erfahrungen betreffs der Verwendbarkeit der beiden empfohlenen Arbeitsweisen im Vergleich miteinander läßt sich wie folgt zusammenfassen: Für das Vaselineinschlußpräparat nach Lindner empfiehlt sich die Verwendung eines Substrates mit einem Gehalte von etwa 4% A. Es eignet sich dieses Verf. für die Unters. aller Materien, sofern dieselben in einem solchen untergebracht werden können; ein Nachweis mit dieser Methode ist, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, in allen Fällen schnell und sicher zu erbringen. — Bei Benutzung der Freudenreichschen Kölbchen ist dagegen die Verwendung eines Nährsubstrates mit 5—6% A. angebracht. Dieser Nachweis setzt einen gewissen Reinheitsgrad der zu untersuchenden Hefe in bezug auf luftliebende Bakterien voraus. Bei Erfüllung dieser Bedingung ist alsdann ein Erfolg gleich sicher, wie beim Einschlußpräparat; das Kölbchenverf. eignet sich speziell für die Unters. von Hefen.

Am Schluß berichtet Vf. noch über einige Beobachtungen und Verss., die einerseits einen Einblick in die Empfindlichkeit des beschriebenen Nachweises ge-

statten, andererseits die Ursachen dieser Eigenschaft erkennen lassen. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 149—52. 23/3. Kiel. Schloßbrauerei A.-G.) PROSKAUER.

V. Vetere, *Über die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff zum Nachweis von sanitätsgesetzlich verbotenen Farbstoffen in Teigwaren.* Die von PIUTTI und BENTIVOGLIO (Gaz. chim. ital. **36**. II. 385; C. **1906**. II. 1629) angegebenen Methoden zum Nachweis verbotener Farbstoffe hält Vf. für unanwendbar, weil dadurch Farbstoffe, selbst wenn sie nicht zugegen, anscheinend nachgewiesen werden. Denn die für Martiusgelb angegebene Färbung wird mit allen Nitroderivaten und folglich auch mit Viktoriagelb erhalten. Ferner sind die zu der Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe von PIUTTI und BENTIVOGLIO benutzten Farbnuancen von der Konzentration der Lsgg. bedingt. So hat Vf. mit Martiusgelb, Viktoriagelb und Naphtholgelb S unter identischen Bedingungen immer dieselbe Rosafärbung erhalten. Weiter ist noch zu bedenken, daß auch viele andere durchaus nicht verbotene Farbstoffe sich wie das Naphtholgelb S verhalten, so daß die Methode leicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann. (Giorn. Farm. Chim. **56**. 97—106. 15/3. [Jan.] Neapel. Städt. Chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

D. B. Dott, *Weitere Bemerkung über die Opiumprobe der* B. P. im Anschluß an die Arbeit von FARR u. WRIGHT (S. 1080). Gelegentlich hat Vf. auch beobachtet, daß Morphium durch Dehydratation leichter löslich in Chlf. wird. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 356—57. 23/3. [20/3*.] Edinburgh.) LEIMBACH.

Rowland A. Earp, *Die derzeitige offizielle Methode der Gerbstoffbestimmung.* Vf. vergleicht die von dem Internationalen Verein der Leder-Industrie-Chemiker angenommene Methode mit neueren Vorschlägen zur Gerbstoffanalyse und tritt für die Beibehaltung der offiziellen Methode ein. (Collegium **1907**. 88—92. 2/3. [18/2.]) ROTH-Cöthen.

H. R. Procter, *Die gegenwärtige offizielle Methode der Gerbstoffbestimmung.* Vf. wendet sich gegen EARP (vgl. vorst. Ref.) und einzelne seiner Behauptungen, deren Richtigkeit erst von EARP zu erweisen wären. (Collegium **1907**. 107—8. 16/3. [11/3.]) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

Welwart, *Eisenfreies Wasser in der Textilindustrie.* Wird ein W., das kohlensaures Eisenoxydul oder Verbb. des FeO und der Humussäure gelöst enthält, einige Minuten mit gefälltem $BaCO_3$ geschüttelt, so wird das Fe quantitativ als Oxydhydrat abgeschieden. In Verb. mit gebranntem Kalk wird $BaCO_3$ seit einiger Zeit zur Wasserreinigung empfohlen. Das *Baryt-Kalk-Verfahren*, das sich auch zur Klärfiltration vorzüglich bewährt hat, liefert ein vollständig Fe-, NaOH- u. Na_2CO_3-freies W. (Chem.-Ztg. **31**. 329. 27/3. Wien.) GRITZ.

H. Ost, *Der Ammoniaksodaprozeß.* Die Theorie des grundlegenden Prozesses $NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$ ist von FEDOTJEW (Ztschr. f. physik. Ch. **49**. 162; Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 1644; C. **1904**. II. 861. 1484) auf dem allein richtigen Wege in Angriff genommen worden, indem er systematisch die Löslichkeit der vier Salze des Ammoniaksodaprozesses, erst jedes einzeln, dann mehrerer gemeinsam ermittelte und danach mit Hilfe eines räumlichen Modells die Maximalausbeute berechnete. Der Vf. gibt im Original die Abbildung des von MARTIN

Schilling in Halle a/S. angefertigten, sehr wertvollen Modells. — Zur Übertragung von Fedotjews Resultaten auf die Großindustrie bemerkt Vf., daß eine Fabrikation der Ammoniaksoda aus festem NaCl, festem NH_4HCO_3 und W. ausgeschlossen ist; die praktisch herstellbare ammoniakal. Sole kommt der idealen Mischung Fedotjews ziemlich nahe, sie erfordert nur einen in der Praxis keinen Schwierigkeiten begegnenden Zusatz von wenig festem NaCl zur ammoniakal., an NaCl gesättigten Sole. Man darf aber im Großbetrieb den Punkt der völligen Sättigung der Mutterlauge an NH_4Cl nicht erreichen und sieht daher und auch aus anderen Gründen besser vom Zusatz von festem NaCl ab. — Die Löslichkeitsstudien Fedotjews, die hauptsächlich für die Temperatur 15° gelten, werden der Praxis schwerlich viel nützen, da die Praxis bei 30—40° arbeiten muß. — Der Vf. gibt auch ein Beispiel, wie die heutige Großindustrie arbeitet. (Chem.-Ztg. **31**. 67—69. 23/1.) Bloch.

Emil Bauer, *Über das sog. „Anlaufen" des Glases.* Vf. hält den bläulichen Belag auf der Oberfläche von Krystallglas für sublimierte SiO_2 (ein direkter Nachweis konnte wegen der geringen Materialmenge nicht erbracht werden). Die B. derselben erklärt sich aus der Anwendung eines nassen Beschickungsmaterials u. der ungenügenden Basizität der Mischung. Der überhitzte Wasserdampf bringt die SiO_2 zur Verflüchtigung und zur Kondensation an dem zum Nachwärmen über den Hafen gehaltenen Glase. Verhüten läßt sich dieses Anlaufen durch Verwendung trockener Beschickungen und genügender Mengen von Pottasche. (Chem.-Ztg. **31**. 329. 27/3. Raab.) Gentz.

V. Auger, *Theorie der Bildung des kupferhaltigen Avanturinglases.* Veranlaßt durch das gleichartige Aussehen der im erkalteten Cuprophosphat (S. 938) u. Avanturinglas enthaltenen Kupferkrystalle suchte Vf. aus dem genannten Glase metallisches Cu in Substanz zu isolieren und andererseits den Gehalt des Glases an Cuprisilicat zu bestimmen. Gefunden wurden 1,3 °/₀ metallisches Kupfer und 2 °/₀ Cuprisilicat. In Analogie mit seinen Beobachtungen über die B. des Cuprophosphats schließt Vf. aus der Ggw. von Cuprisilicat im fertigen Avanturinglase, daß dieses in geschmolzenem Zustande Cuprosilicat enthält, und daß letzteres sich beim Erkalten des Glases in metallisches Cu u. Cuprisilicat spaltet, welches dem Glase zusammen mit dem gelben Ferrisilicat einen grünen Farbenton erteilt. In dem plötzlich abgekühlten Avanturinglase bleibt das Cu in Form von Cuprosilicat gel., welches sich erst beim Wiedererhitzen in Metall und Cuprisilicat spaltet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 422—24. [25/2*.].) Düsterbehn.

H. Le Chatelier, *Archäologisch-keramische Untersuchungen.* Bei Gelegenheit der Unters. einiger alter Tonwaren wurden Verss. angestellt, welche einige Anhaltspunkte für die Herstellungsverff. gewinnen ließen. — Griechische Tonwaren. Die Analyse ergab, im Gegensatz zu älteren Arbeiten bedeutende Mengen von Alkali, welche besonders groß bei dünnen Scherben waren. Diese rührten wohl von den zur Glasur verwendeten Alkalien her, welche in Form von l. Salzen angewandt werden mußten u. tief in die Tonmasse eindrangen. Als Brenntemperatur griechischer Töpferwaren kann 950° angenommen werden. Eine geringe Überschreitung beeinträchtigt die rote Farbe, welche unter Verglasen der M. braun und schwarz wird; bei 1170° entsteht eine schwarze Glasur mit metallischem Glanz, welche beim Zerstoßen ein braunes Pulver gibt, so daß anzunehmen ist, daß die schwarze Emaille dieser Tonwaren durch erneutes Brennen einer Mischung von Ton, überschüssigem Eisenoxyd u. etwas Na_2CO_3 bei niederer Temperatur erhalten worden ist. Im Laufe dieser Unterss. wurde beobachtet, daß der *Glaukolit* ähnlich wie der Ton beim Zerreiben eine Plastizität erlangt, welche den Guß der M. zu-

läßt, die beim Brennen ein rötlichbraun glasiertes Steingut ergibt. — Schwarze Töpferwaren. Es sollte ermitttelt werden, weshalb die färbende Kohle so tief in das Innere der Gegenstände eindringt. Vergleichende Verss. zeigten, daß beim Brennen in Ggw. von sich zers. organischen Stoffen die schwarze Färbung immer nur bei eisenhaltigen Massen erhalten werden kann. Da nun Fe_2O_3 den Zerfall von CO befördert, hätte auf diesem Wege die Schwärzung erfolgen können; es wurden aber immer nur graune Massen erhalten. Wenn man aber eisenhaltige Erde in einer *Acetylen*atmosphäre auf die genau innezuhaltende Temperatur von 430—450° erhitzt, so entsteht eine tiefgehende Ablagerung von braunen KW-stoffen, welche nun beim Brennen des Tones in Ggw. reduzierender Substanzen (Holzkohle) sehr schöne schwarze Färbungen ergeben.

Ägyptische Porzellanerzeugnisse. Das Material hat die gleiche Zus. wie das weiche Sèvres-Porzellan; es läßt sich aus 40 Tln. blaues Glas, 55 Tln. griechischer Sand und 5 Tln. weißer Ton zusammenschmelzen; das Glas hat die Zus.: 3,3 SiO_2 (0,23 CaO, 0,13 CuO, 0,64 Na_2O). Die feuchte M. ist arm an Ton u. daher nur für den Guß gedrungener Gegenstände brauchbar. Die an alten Objekten wahrzunehmende oberflächliche Veränderung ist eine Folge des hohen Alkaligehaltes, der tatsächlich höher ist, als die Analyse angibt, da die Unters. im Polarisationsmikroskop zeigt, daß ein Teil des SiO_2 als solches ungebunden bleibt. Emaillierte ägyptische Steine. Die Analyse deutet auf ein Magnesiumsilicat von der Zus. des *Steatits*, dessen Verhalten beim Brennen genauer untersucht wurde. Die bei 1000° gebrannte M. ist noch sehr weich, die bei 1400° gebrannte dagegen sehr hart. Aus den Ausdehnungskoeffizienten dieser Stoffe wurde die Zus. der zu verwendenden Emaillesubstanz abgeleitet. Verss., den hart gebrannten Steatit mit einem blauen alkalikupferhaltigen Glase zu emaillieren, gaben vollkommen ähnliche Prodd. Das verwendete Glas hat die Zus.: 4 SiO_2 (0,33 CuO, 0,67 Na_2O); der starke Alkaligehalt ist wegen des erforderlichen hohen Ausdehnungskoeffizienten notwendig. Die vom Überzug ausgehende Farbenveränderung von Blau in Grün muß der Aufnahme einer gewissen Menge Magnesia zugeschrieben werden. — Hieran schließen sich analoge Verss. mit *Schiefer*, der sich, wenn er genügend lange bei 200° getrocknet wurde, zu einer gelbbraunen M. mit sehr regelmäßiger Ausdehnung brennen läßt, so daß sie sich ohne Zweifel leicht emaillieren läßt. — Ägyptische Statuetten aus Sandmasse mit blauer Glasur. Die von SALVÈTAT ausgesprochene Ansicht, daß diese Figuren aus weichem Sandstein ausgemeißelt u. dann glasiert wurden, kann nicht als richtig anerkannt werden. Die Unters. ließ vielmehr feststellen, daß Pasten aus fein verriebenem Sand und wenig Ton gebrannt worden. Auch die von SALVÈTAT angegebene Zus. der Glasur ist nicht geeignet, den nur durchscheinenden gleichmäßigen Überzug zu erzeugen. Sondern es sind porzellanähnliche Massen anzuwenden, welche nur oberflächlich glasiert werden; gleiche Teile feinen Quarzsandes und blauen Glases (4 SiO_2, 0,33 CuO, 0,67 Na_2O) geben eine ähnliche Glasur. Der bei 1000° gebrannte Überzug ist matt; durch Bestreichen mit einer Lsg. von Na_2CO_3 u. kurzes Erhitzen auf 800° wird er glasiert.

Antikes Blau. Einige dieser altägyptischen, gewöhnlich in Kugeln anzutreffenden Erzeugnisse von verschiedenen Färbungen wurden analysiert u. auf den Einfluß der Temperatur untersucht. Hieran schlossen sich dann Verss., aus SiO_2, CaO und CuO mit Na_2CO_3 als Flußmittel diese Farben wiederherzustellen. Hierbei muß vor allem überschüssiges CuO vermieden werden, da dieses schwarz färben würde. Eine sehr häufig angewendete Zus. für die Erzeugung des künstlichen Lapis war 2,5 SiO_2 (0,35 CuO, 0,55 CaO, 0,1 Na_2O). Größere Mengen SiO_2 beschleunigen die Beendigung der Rk., Vermehrung des CaO auf Kosten des CuO erhöht die Beständigkeit der blauen Farbe gegen Temperatursteigerungen. Der Durchsichtigkeit wegen ist das schöne Blau nicht zur Herstellung von Ölfarbe zu ge-

brauchen; dagegen erhält man sehr beständige schöne Farben beim Durchkneten des blauen Stoffes mit reinem Kalk. — Im Gegensatz zu den Resultaten FOUQUÉs konnte ermittelt werden, daß in gleicher Weise unter Verwendung von Bariumcarbonat Barytblau dargestellt werden kann. Es ist unter gleichen Bedingungen lebhafter als das mit Kalk erhaltene und unempfindlich gegen übermäßiges Brennen. Dagegen können Lithium, Magnesium oder Zink nicht verwendet werden. Wählt man $BaCl_2$ als Flußmittel, so entsteht ein Cl-haltiges, gegen Säuren unbeständiges Prod., ein Chlorsilicat. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 517—23. 29/3. Paris.) FRANZ.

F. O. Doeltz und **C. A. Graumann**, *Zur Destillation der gerösteten Zinkblende und zum Brennen des Galmeis.* Die Vff. stellten Verss. betreffend die Reaktion: $ZnO + CO_2 \rightleftharpoons ZnCO_3$ an, ausgehend von Beobachtungen, wonach solche gerösteten Blenden, die längere Zeit an der Luft gelegen hatten, ein besseres Zinkausbringen gestatten. Sie kamen zu folgendem Ergebnisse: Fein verteiltes, gleichmäßig feucht gehaltenes, kaltes Zinkoxyd läßt sich durch Kohlensäure leicht in Zinkcarbonat überführen; die Zinkcarbonatzerlegung durch Erhitzen ist schon von 137° an durch Barytwasser leicht nachweisbar. — Die Vff. vermuten weiter, daß, wenn Zinkblende durch längeres Liegen in kohlensäurehaltiger Atmosphäre Kohlensäure aufnimmt u. sich dadurch teilweise in Zinkcarbonat umwandelt, dieser Zinkcarbonatgehalt beim nachfolgenden Destillationsprozeß vielleicht ähnlich günstig auflockernd wirkt, wie der Kohlensäuregehalt beim Brennen u. Destillieren des edlen Galmeis. Ein entsprechendes Verhalten konstatierte GRAUMANN bei der Reduktion des Zinkoxyds, welch letzteres er aus Zinkcarbonat nicht körnig, sondern stets nur locker und weich erhielt, im Gegensatz zu käuflichem oder aus ZnS hergestelltem Zinkoxyd. (Metallurgie **3**. 443—44. 1906. Clausthal. Bergakademie; Sep. von den Vff.) BLOCH.

F. O. Doeltz u. **C. A. Graumann**, *Zur Bildung von Flugstaub und Ofenbruch im Bleihüttenbetriebe.* Für die Flugstaubbildung bei der Bleigewinnung kommen hauptsächlich Bleioxyd, Bleiglanz und das sich erst sekundär bildende Bleisulfat in Betracht. Die Unterss. der Verdampfungsgeschwindigkeit des *Bleiglanzes*, die im Porzellanschiffchen bei Vermeidung jeder Spur Sauerstoff ausgeführt wurden, hatten folgende Ergebnisse: Bleiglanz ist weit flüchtiger als Bleioxyd und schon bei 860° im hohen Grade flüchtig. Gefunden wurden bei 860° 18% Gewichtsabnahme in einer Stunde (vgl. A. LODIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1164ff.). Dadurch erklären sich die starken Ansätze von künstlichem Bleiglanz in den Bleischachtöfen. — Die feinen Bleiglanzadern, die man beim Abreißen von Flamm- oder Herdöfen in dem feuerfesten Mauerwerk findet, können durch Sublimation, also durch Verdichtung des Bleiglanzes aus dem dampfförmigen Zustande entstanden sein. — Bleisulfat ist wenig flüchtig, zerlegt sich jedoch schon, entgegen früheren Angaben bei 1000° kräftig. — Das in den Flugkanälen gefundene Bleisulfat ist in der Hauptsache nachträglich entstanden aus PbO u. SO_3 oder auch aus PbS u. O. (Metallurgie **3**. 441—42. 1906. Clausthal. Bergakademie; Sep. von den Vff.) BLOCH.

K. Saito, *Mikrobiologische Studien über die Zubereitung des Batatenbranntweins auf der Insel Hachijō (Japan).* Vf. beschreibt die Bereitung des Batatenbranntweins, die in 3 Operationen vor sich geht: die Herst. des Koji, des Moromi und die Dest. Während das Koji die Gärungserreger enthält, bildet das Moromi die Maische, zu der gedämpfte Bataten verwendet werden. Diese Maische enthält A. u. Milchsäure. Nach 5—7 Tagen wird die gegorene Fl. destilliert. Der bei *der Gärung des Batatenbranntweines amylolytisch wirkende Kojipilz* ist der *Aspergillus Batatae*; er ist wohl dem Asperg. niger V. Tiegh. verwandt, doch unterscheidet er sich vom letzteren

durch die Größe der Konidien und die Art der Farbenänderung der Konidienrasen. Im Koji finden sich Asperg. pseudoflavus und Rhizopus chinensis. Die wichtige Hefe für die Gärung des Batatenbranntweines ist der *Saccharomyces Batatae*. Derselbe entwickelt sich lebhaft im Moromi und kann 3 Vol.-% A. bilden. Im Moromi kommt eine Art der Milchsäurebakterien sehr reichlich vor.

Nach **Matzuda** ist die *chemische Zus. zweier Batatensorten* folgende:

W.	Asche	Stärke	Dextrose u. Dextrin	Cellulose	Eiweiß
61,37	1,20	16,93	1,55	1,35	2,32 %
60,96	0,87	13,01	2,27	1,29	1,04 %.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18**. 30—37. 15/2. Tokio. Pflanzenbiol. Lab. d. bot. Inst. d. K. Univ.) PROSKAUER.

Philip Schidrowitz und Frederick Kaye, *Chemische Zusammensetzung von Kautschuken.* I. Die chemische Zus. einiger Motorreifenkautschuke. Vff. haben 11 Motorreifenkautschuke verschiedener Herkunft untersucht und dabei die folgenden Daten ermittelt: Kautschukgehalt 30,82—85,10 %, organische Beimengungen 2,80—17,98 %, Gesamtschwefel 2,78—9,80 %, Vulkanisationsschwefel 0,76—6,82 %, freier Schwefel 0,55—5,60 %, Aschenschwefel 0,27—2,08 %, mineralische Beimengungen 2,12—56,80 %, Faktis 0 %, Verhältnis: Kautschuk: organ. Beimengungen 5,10—23,50, Vulkanisationskoeffizienten 0,89—10,0, Verhältnis: Kautschuk: Schwefel (ausschließlich Aschenschwefel) 4,2—12,6, D.D. 0,9567—1,5312.

Vff. weisen auf die wesentlichen Verschiedenheiten der untersuchten Prodd. hin und führen die fehlerhafte Zus. einzelner Marken auf den Mangel wissenschaftlicher Überwachung des Fabrikationsbetriebes zurück.

II. Über die Zus. einiger neuer Rohkautschuksorten. Vff. haben einige neue Rohkautschuksorten untersucht und dabei die von DITMAR (Gummi-Ztg. **20**. 364; C. **1906**. I. 608) angegebene Methode geprüft. Zur Unters. gelangten Kautschuksorten aus Uganda (Funtumia elastica), mexikanische Kautschuksorten (von Castilloa elastica), Plantagenkautschuksorten aus Ceylon und Kautschuksorten von der malayischen Halbinsel (Hevea brasiliensis). Vff. kommen zu den folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die DITMARsche Methode ist nicht für alle Rohkautschuksorten anwendbar. — 2. Die zuverlässigsten Resultate erhält man bei direkter Best. der Kautschuksubstanz durch Verdampfung einer Lsg. nach Entfernung von Feuchtigkeit und Harz. — 3. Die in der Literatur angegebenen Zahlen für den Kautschukgehalt, die dadurch erhalten worden sind, daß Harz, W., Mineralsubstanz und Eiweißstoffe von der Gesamtmenge abgezogen wurden, sind vollkommen unzuverlässig. — 4. Eine Unters. der in Rohkautschuksorten und besonders im Plantagenkautschuk enthaltenen „unlöslichen" Substanzen könnte möglicherweise wichtige Aufklärungen bringen über die „Nervigkeit" und die Ursachen der durch den Ursprung, die Darstellungsmethoden etc. bedingten Verschiedenheiten der Rohkautschuksorten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 126—32. Febr.) ALEXANDER.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 179627 vom 27/11. 1904. [11/12. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Diese neuen, lang andauernde Anästhesie ohne begleitende Reizerscheinungen erzeugenden u. mit einem Äquivalent S. ll. Salze bildenden Ester werden erhalten, wenn man *p-Nitrobenzoe-*

säurealkaminester der Reduktion unterwirft; die letzteren sind erhältlich durch Veresterung der p-Nitrobenzoesäure mit Alkaminen, z. B. durch Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid auf die Alkamine, oder durch Umsetzung der p-Nitrobenzoesäureester von Chlorhydrinen, wie Äthylenchlorhydrin, mit Basen, wie z. B. Piperidin u. Diäthylamin. So wird z. B. das *p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot NC_5H_{10}$, F. 61—62°, dargestellt, indem man das durch Erhitzen von Äthylenchlorhydrin und p-Nitrobenzoylchlorid auf 120—125° erhaltene *p-Nitrobenzoylchloräthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot Cl$ (weiße Nadeln, F. 56°) mit Piperidin im Einschmelzrohr oder in Xylollsg. erhitzt. Durch Reduktion, z. B. mit Zinn und Salzsäure, wird daraus das zunächst ölartige, dann erstarrende, aus Lg. oder verd. A. in weißen Nädelchen (F. 90°) krystallisierende *p-Aminobenzoylpiperidoäthanol*, $C_6H_4(NH_2)CO_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot NC_5H_{10}$, erhalten, dessen *Monochlorhydrat* aus absol. A. oder Essigester weiße Nädelchen, F. 213°, bildet. Erhitzt man das p-Nitrobenzoylchloräthanol mit *Diäthylamin*, so wird daraus *p-Nitrobenzoyldiäthylaminoäthanol*, ein bei starker Kühlung erstarrendes Öl, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, und durch Reduktion hieraus das *p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol* (aus verd. A. mit 2 Mol. H_2O, F. 51°, aus Lg. wasserfrei, F. 58—60°; *Monochlorhydrat*, sll., aus absol. A., Nädelchen, F. 156°) erhalten; ebenso aus dem *p-Nitrobenzoyldimethylaminoäthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, F. 50—51°, das *p-Aminobenzoyldimethylaminoäthanol*, aus A., F. 120—121°; *Monochlorhydrat* aus absol. A., Nädelchen, F. 185—186°; aus dem *p-Nitrobenzoyldiisopropylaminoäthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot N(C_3H_7)_2$ (Öl), das *p-Aminobenzoyldiisopropylaminoäthanol*, aus verd. A. Nädelchen, F. 48°; *Monochlorhydrat*, aus absol. A. Prismen, F. 195°; aus dem *p-Nitrobenzoyldiisobutylaminoäthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2$ (Öl), das *p-Aminobenzoyldiisobutylaminoäthanol*, aus verd. A. Nadeln, F. 84—85°; *Monochlorhydrat*, aus absol. A. Prismen, F. 195°; aus dem *p-Nitrobenzoyldiisoamylaminoäthanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ (Öl), das *p-Aminobenzoyldiisoamylaminoäthanol*, aus verd. A. Blättchen, F. 44—45°; *Monochlorhydrat*, aus Essigester und A. Nadeln, F. 154°.

Das durch Behandeln von *Diäthylaminoaceton* (1 Mol.) mit Magnesiumjodmethyl (1 Mol.) in der k. erhaltene *Diäthylaminobutanol* (*Methyldiäthylaminodimethylcarbinol*) (bei 55° sd. Öl) gibt beim Erhitzen mit p-Nitrobenzoylchlorid das *p-Nitrobenzoyldiäthylaminobutanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2 \cdot C \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (aus Lg., F. 47—48°), aus dem durch Reduktion das *p-Aminobenzoyldiäthylaminobutanol* (dickes Öl, *Monochlorhydrat*, F. 183—184°) erhalten wird.

Man gewinnt ferner durch Reduktion aus dem *p-Nitrobenzoyldiäthylaminopropanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH(CH_3)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (ölig, *Monochlorhydrat*: aus A. Nädel-F. 176°) das *p-Aminobenzoyldiäthylaminopropanol*, dickes Öl; aus dem *p-Nitrobenzoylpiperidopropanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH(CH_3)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (ölig, *Chlorhydrat*, aus Essigester und A., Nädelchen, F. 194°) das *p-Aminobenzoylpiperidopropanol*, aus Lg. Nädelchen, F. 82°; aus dem *p-Nitrobenzoyldiäthylaminopentanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2C(CH_3)(C_2H_5)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (ölig, *Jodhydrat*, aus Methylalkohol gelbe Prismen, F. 174°), das *p-Aminobenzoyldiäthylaminopentanol*, dickes Öl; aus dem *p-Nitrobenzoylpiperidopentanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2C(CH_3)(C_2H_5)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (ölig, *Jodhydrat*, aus Methylalkohol gelbe Blättchen, F. 194—196°), das *p-Aminobenzoylpiperidopentanol*, dickes Öl; aus dem *p-Nitrobenzoyldiäthylaminohexanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2C(C_2H_5)_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (Öl, *Jodhydrat*: aus Essigester und A. gelbe Nädelchen, F. 153°) das *p-Aminobenzoyldiäthylaminohexanol*, dickflüssiges Öl; aus dem *p-Nitrobenzoylpiperidopropandiol*, $C_6H_4(NO)_2 CO_2C_3H_5(OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (Öl, *Chlorhydrat*, aus A. Nädelchen, F. 208°), das *p-Aminobenzoylpiperidopropandiol*, dickes Öl, *Monochlorhydrat*, Nädelchen aus absolutem A., F. 206°; aus dem *Bis-p-nitrobenzoylpiperidopropandiol*, $\left(C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CO_2}\right)_2{}^{-CH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}}_{-CH_2}$.

(*Jodhydrat*: krystallisiert aus Aceton und W. gelbe Nädelchen, F. 197—198°) das *Bis-p-aminobenzoylpiperidopropandiol*, aus Methylalkohol Prismen, F. 131—133°; aus dem *p-Nitrobenzoyldiäthylaminopropandiol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2C_3H_5(OH)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (Öl), das *p-Aminobenzoyldiäthylaminopropandiol*, dickes Öl; aus dem *Bis-p-nitrobenzoyldiäthylaminoprodandiol*, $\left(C_6H_4{<}^{NO_2}_{CO_2}\right)_2{}^{-CHCH_2 \cdot N(C_2H_5)_2}_{-CH_2}$, (aus A. gelbe kleine Nädelchen, F. 90—92°), das *Bis-p-aminobenzoyldiäthylaminopropandiol*, aus verd. A. Nädelchen, F. 132—133°; aus dem *p-Nitrobenzoyltetraäthyldiaminopropanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ (F. 41°, erstarrt zur gelben Krystallmasse), das *p-Aminobenzoyltetraäthyldiaminopropanol*, dickes, allmählich erstarrendes Öl, F. 49°, und aus dem *p-Nitrobenzoyltetramethyldiaminopropanol*, $C_6H_4(NO_2)CO_2CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (dickes, gelbes Öl, in der Kälte erstarrend, *Monochlorhydrat* in W. wl.), das *p-Aminobenzoyltetramethyldiaminopropanol*, aus Bzl. Prismen, F. 109°.

Kl. 12q. Nr. 180291 vom 10/1. 1905. [9/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179627 vom 27/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Die wertvollen Ester des Hauptpatents können nun dargestellt werden, indem man *p-Aminobenzoesäure* oder deren *N-Alkylderivate*, an deren Stelle man auch die entsprechenden Anhydride oder Chloride verwenden kann, mit Alkaminen verestert. — So wird z. B. der *Oxäthylpiperidinester der p-Aminobenzoesäure* (*Monochlorhydrat*, aus A. farblose Nädelchen, F. 213°; die freie Base, aus Lg., Nädelchen, F. 90°) durch Verestern mittels *Oxäthylpiperidin* und konz. Schwefelsäure, der entsprechende *Ester der p-Dimethylaminobenzoesäure* aus dem *p-Dimethylaminobenzoylchlorid* (erhalten entweder durch Einw. von Phosgen auf Dimethylanilin oder von PCl_3 oder PCl_5 auf p-Aminobenzoesäure) u. Oxäthylpiperidin dargestellt; das *Monochlorhydrat*, aus A. rein erhalten, F. 205°; die freie Base aus Ä., farblose Krystallmasse, F. 45°. — Die Esterifizierung der Dimethylaminobenzoesäure läßt sich aber auch in der üblichen Weise mittels Salzsäure ausführen. — Das *Chlorhydrat* des aus *Diäthylaminobenzoesäure* und Oxäthyldiäthylamin erhaltenen *p-Diäthylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylesters* krystallisiert aus Essigäther in weißen Nädelchen, F. 162—163°, in W. ll.; zeigt gegen Kongo und Lackmus neutrale Rk. — Das *Monodichlorhydrat* des aus Oxäthylpiperidin und *p-Dimethylaminobenzoesäureanhydrid* (F. 163—164°, dargestellt durch Eintragen des Einwirkungsprod. von Phosgen auf Dimethylaminobenzoesäure in wss. Pyridinlsg.) erhaltenen *Dimethylaminobenzoyloxäthylpiperidins* krystallisiert aus W. in farbl. Blättchen mit Krystallwasser; das auf dem Wasserbade getrocknete Salz schm. bei 206 bis 208°. In analoger Weise gewinnt man andere Alkaminester, die sich von der p-Aminobenzoesäure ableiten, z. B.: *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, F. 51°; sein Chlorhydrat bildet farblose Krystalle, F. 156°; *p-Monomethylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, $CH_3NH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, Öl, das in A. und Ä. sll. ist; sein Monochlorhydrat scheidet sich aus A.-Ä.-Lsg. ab, es ist in W. u. A. ll., F. 106—109°; *p-Monomethylaminobenzoesäurepiperidoäthylester*, $CH_3NH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2CH_2 \cdot N(C_5H_{10})$, Öl, in A. und Ä. sll.; das in W. und A. ll. Monochlorhydrat schmilzt bei 145—147°; *p-Monoäthylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, $C_2H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, ein in A. u. Ä. l. Öl; Monochlorhydrat, in W. und A. ll., F. 119—121°.

Kl. 12q. Nr. 180292 vom 24/8. 1905. [9/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179627 vom 27/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Die wegen ihres Anästhesierungs-

vermögens wertvollen Aminoalkohol- oder Alkaminester der p-Aminobenzoesäure des Hauptpat. lassen sich nunmehr auch anstatt aus den p-Nitrobenzoesäurealkaminestern aus *p-Azobenzoesäurealkaminestern* durch Reduktion herstellen. Die bisher nicht bekannten Alkaminester der p-Azobenzoesäure kann man durch Veresterung der Azobenzoesäure oder durch Umsetzung des p-Azobenzoesäurechlorids mit Aminoalkoholen gewinnen. Beispielsweise bildet das so dargestellte *p-Azobenzoylpiperidoäthanol* ziegelrote Nädelchen, F. 118—119°. — *p-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol* bildet gelbrote Blättchen, F. 82°. Die p-Azoalkaminester lösen sich leicht in den üblichen organ. Lösungsmitteln und auch in verd. Mineralsäuren. — Der aus dem p-Azobenzoylpiperidoäthanol durch Reduktion mit Zinnchlorür gewonnene *p-Aminobenzoester des Oxyäthylpiperidins* hinterbleibt nach dem Abscheiden des Zinns u. dem Lösen und Verdunsten des Ä. als bald erstarrendes Öl. Aus Lg. umkrystallisiert, bildet es farblose Nädelchen, F. 90°. Mit einem Mol. Salzsäure bildet der Ester ein neutral reagierendes, in W. sll. Salz, F. 213°. — In gleicher Weise werden andere p-Aminobenzoesäureaminoalkoholester, z. B. *p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol*, F. 58—60°, gewonnen. Es bildet ein mit neutraler Rk. in W. l. *Chlorhydrat*, F. 156°.

Kl. 12q. Nr. 179916 vom 19/8. 1905. [21/12. 1906].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Chloradditionsprodukts der Anthraflavinsäure.* Während man durch Behandeln der in wss. Schwefelsäure suspendierten *Anthraflavinsäure* mit nascierendem Chlor bei 120° das wahre Dichlorsubstitutionsprod. derselben erhält, entstehen Additionsprodd., wenn man die Chlorierung der Anthraflavinsäure in Suspension von wss. *Chlorcalcium-* oder *Chlormagnesium*lsgg. vornimmt. Die Chlorierungsfähigkeit ist am größten bei 110°; bei höherer Temperatur werden chlorärmere Verbb. gebildet.

Das bei Benutzung einer Lsg. von Natriumchlorat in verd. Salzsäure als Chlorierungsmittel aus in Chlorcalciumlsg. suspendierter Anthraflavinsäure erhaltene Prod. stellt eine schön gelbe, derbe Substanz dar, deren Chlorbest. auf ein *Hexachlordioxyanthrachinon* schließen läßt. Dieselbe ist gegen saure, wss. Agenzien ziemlich beständig, auch beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure geht der Chlorgehalt nur langsam zurück. Charakteristisch ist das Verhalten zu Anilin: Beim Übergießen tritt sofort die B. von *salzsaurem Anilin* unter Zischen ein. Gegen verd. Alkalien ist die *Hexachloranthraflavinsäure* äußerst unbeständig: Man erhält nach dem Ausfällen der h. alkal. Lsg. mit Salzsäure nur ungefähr 40% einer verschmierten Substanz mit etwa 23% Chlorgehalt; dieser Körper ist aber mit der wahren *Dichloranthraflavinsäure* (vgl. oben), trotz der stimmenden Chlorzahl, nicht identisch. Beim Versuch, ihn zu acetylieren, trat eine vollkommene Verharzung ein, so daß aus der angewandten Menge nicht eine Spur Acetylverb. gewonnen werden konnte. Obwohl das Hexachloranthraflavin selbst beim Umkrystallisieren aus Eg. starke Zers. unter teilweiser Verharzung erleidet, läßt es sich beim Erhitzen in Phenol oder Kresol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine prachtvoll krystallisierende, bis jetzt unbekannte *Trichloranthraflavinsäure* überführen.

Kl. 12q. Nr. 180011 vom 23/4. 1905. [29/12. 1906].

Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Acetylentriphenyltriamin.* Das Verf. bezweckt, einen glatteren Reaktionsverlauf bei der Darst. von *Acetylentriphenyltriamin* nach Sabanejew (Liebigs Ann. 178. [1875] 125) durch Einw. von alkoh. Kali auf ein Gemisch von Tetrabromäthan (1 Mol.) und Anilin (3 Mol.) in der Wärme herbeizuführen, wobei man gleichzeitig das technisch leicht zugängliche *Tetrachloräthan* an Stelle des entsprechenden Bromderivats und statt des Tetrachlor-

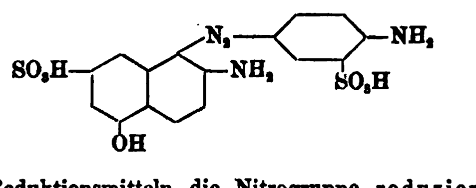
und Tetrabromäthans auch das *Trichlor-* und *Tribromäthylen* verwenden kann. Wesentlich ist indessen, nicht in alkoh. Lsg., sondern in wss. Lsgg., bezw. Suspensionen der Alkalien und alkalischen Erden, ihrer Carbonate oder anderer alkal. wirkender Salze, z. B. Trinatriumphosphat, Natriumborat, Natriumsulfid oder Natriumsulfit oder Natriumacetat, Zinkcarbonat mit oder ohne Anwendung von Druck zu arbeiten. In alkoh. Lsg. oder Suspension nämlich kann die Rk. in verschiedener Richtung verlaufen, da ein großer Teil der Halogensubstitutionsprodd. beim Behandeln mit alkoh. Alkalien in die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen halogen substituierten Vinyläther und weitere Umwandlungsprodd. dieser Körper übergeht, welche wiederum mit den aromatischen Aminokohlenwasserstoffen reagieren. — Die Base soll als Zwischenprod. für die pharmazeutische und Farbenindustrie, sowie für sonstige Zwecke der organisch-chemischen Industrie verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 179829 vom 27/4. 1905. [17/12. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Durch Kuppeln von Diazoverbb. mit den bisher noch nicht bekannten, durch Erhitzen von 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Salzen mit aromatischen Aminen oder deren Derivaten in Ggw. von W. erhältlichen *1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren* gelangt man zu wertvollen Azofarbstoffen, welche sich von den entsprechenden Farbstoffen aus den 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren selbst und den im allgemeinen noch nicht beschriebenen 1-Alkylamino-8-naphtholsulfosäuren dadurch unterscheiden, daß sie wesentlich tiefere, nach Blau, bezw. Schwarz hin verschobene Nuancen liefern.

Kl. 22a. Nr. 180147 vom 9/11. 1905. [9/1. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Polyazofarbstoffe.* Die nach Pat. 126802 (vgl. C. **1902**. I. 85) dadurch entstehenden Farbstoffe, daß man die durch Einw. von Diazoverbb. in saurer Lsg. auf 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure erhaltenen Monoazofarbstoffe in alkal. Lsg. nochmals mit Diazoverbb. vereinigt, zeichnen sich vorwiegend durch „helle" Nuancen aus, nur Farbstoff 41 dieses Pat. besitzt die tiefste Nuance, liefert aber nur ein Schwarzviolett. Schwarze Farbstoffe entstehen nun aber, wenn man Aminoazofarbstoffe aus *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* mit den durch Weiterdiazotieren der Zwischenprodd. aus p-Diaminen mit *2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure* oder *2,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure* erhaltenen Tetrazoverbb. zu neuen Zwischenprodd. u. diese dann mit den m-Diaminen der Benzolreihe vereinigt. Die wertvollsten Farbstoffe dieser Gruppe sind diejenigen, welche den Rest der *p-Phenylendiaminsulfosäure* mit der 2,5,7 Aminonaphtholsulfosäure verbunden enthalten. Man gelangt zu denselben durch Verwendung des Farbstoffes nebenstehender Konstitution, oder indem man entsprechende Acidylamino- oder Nitroazofarbstoffe zur ersten Kombination benutzt u. dann im Polyazofarbstoff durch Kochen mit Natronlauge die Acidylaminogruppe verseift oder mit alkal. Reduktionsmitteln die Nitrogruppe reduziert. Die Ggw. der Aminogruppe bewirkt nicht nur eine solche Verbesserung des Egalisierungsvermögens, daß dasselbe den größten Ansprüchen genügt, sondern auch eine Vertiefung der Nuance und Erhöhung der Farbkraft.



Kl. 22a. Nr. 180301 vom 31/12. 1905. [14/1. 1907].
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffs.* Im Gegensatz zu den Angaben des Pat. 112281 (vgl. C. **1900**. II. 699) wurde gefunden, daß sich die Diazoverb. des *o-Chlor-p-nitranilins* mit β-Naphthol zu einem Farbstoff vereinigt, welcher eine bedeutend gelbere Nuance aufweist als der entsprechende p-Nitranilinfarbstoff; außerdem zeichnet sich das Kombinationsprod. aus o-Chlor-p-nitranilin u. β-Naphthol durch eine sehr feurige Nuance aus, sowie durch eine ganz außerordentliche Lichtbeständigkeit. Diese hervorragenden Eigenschaften machen den neuen Farbstoff besonders wertvoll für die Erzeugung echter, orangefarbener Färbungen sowie lichtechter Farblacke. Die Erzeugung des Farbstoffs kann erfolgen entweder in Substanz in der bei der Darst. von Azofarbstoffen üblichen Weise oder auf der Faser, analog der Darst. des p-Nitranilinrots; außerdem kann der Farbstoff auch in Ggw. von zur *Lackherstellung* geeigneten Substraten erzeugt werden.

Kl. 22a. Nr. 180481 vom 17/2. 1903. [19/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 174557 vom 28/11. 1902; vgl. C. **1906**. II. 1540.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 1,5-Aminonaphthol.* Die Kuppelung der Komponenten der Farbstoffe des Hauptpat. (o-Aminophenolsulfosäuren + 1,5-Aminonaphthol) kann nunmehr, unbeschadet der Echteigenschaften (Pottingechtheit), anstatt in alkal. in saurer Lsg. bewirkt werden.

Kl. 22b. Nr. 179608 vom 18/2. 1905. [13/12. 1906].
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe.* Zu dem grünen Säurefarbstoff des Pat. 172575 (vgl. C. **1906**. II. 645) gelangt man glatt, wenn man das in Pat. 176641 (vgl. C. **1907**. I. 597) beschriebene Additionsprod., wie dort bereits angegeben ist, durch Behandeln mit W., Alkalien oder SS. zerlegt. Es ist hierbei nicht notwendig, das Additionsprod. zu isolieren, man kann vielmehr in sehr vorteilhafter Weise den grünen Farbstoff in einer zusammenhängenden Operation aus der *Dinitroanthrarufindisulfosäure* darstellen.

Kl. 22b. Nr. 179671 vom 16/2. 1905. [13/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172575 vom 12/2. 1905; vgl. vorstehend.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe.* Der grüne Farbstoff des Hauptpat. wird gleichfalls in guter Ausbeute erhalten, wenn man das im Patent 176955 (vgl. C. **1906**. II. 1795) beschriebene Einwirkungsprod. von Schwefelwasserstoff auf *Dinitroanthrarufindisulfosäure* mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten behandelt. Dabei kann die Darst. des Umwandlungsprod. und dessen Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigt werden, indem man eine angesäuerte Lsg. von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten im Überschuß behandelt.

Kl. 22b. Nr. 180016 vom 18/2. 1905. [10/1. 1907].
(Zus.-Pat. zum Zus.-Pat. 179671 des Pat. 172575 vom 16/2. 1905; vgl. vorstehend.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe.* Die Überführung des roten Umwandlungsprod. in den grünen Farbstoff des Pat. 172575 gelingt nun auch durch weitere Behandlung des Umwandlungprod. mit freiem Schwefelwasserstoff in neutraler oder saurer Lsg. Man kann daher zweckmäßig die Darst. des

Umwandlungsprod. und seine Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigen, indem man Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lsg. mit Schwefelwasserstoff bis zur B. des grünen Farbstoffs behandelt.

Kl. 22d. Nr. 179839 vom 18/7. 1905. [19/12. 1906].

Christoph Ris, Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Indophenolen.* Violette bis blaue, schwefelhaltige Farbstoffe werden nun in Widerspruch mit den Angaben des Pat. 132212 (vergl. C. **1902**. II. 172) erhalten, wenn die von *α-Naphthol* u. p-Diaminen sich ableitenden *Indophenole*, bezw. deren Leukoverbb. mit Alkalipolysulfiden in der Wärme behandelt werden. Die neuen Farbstoffe zeigen eine große Affinität zur Baumwolle, die in der für Schwefelfarbstoffe üblichen Weise in sehr vollen Tönen angefärbt wird; die Leukokörper haften fest auf der Faser und lassen sich durch Waschen nicht entfernen; durch nachträgliche Oxydation nach bekannten Methoden werden die Farbstoffe entwickelt; wenn man von den Derivaten der einfachen p-Diamine ausgeht, so erhält man dunkelviolette Farbstoffe, dagegen schöne Blautöne verschiedener Schattierungen, wenn alkylierte p-Diamine angewendet werden. Zu ganz anderen, nämlich schwarzen Farbstoffen führt das Verfahren des erloschenen Patents 131999 (vgl. C. **1902**. I. 1428), wonach das Indophenol aus p-Phenylendiamin und *α*-Naphthol zunächst mit Schwefel allein bei einer Temperatur bis 200° und dann noch mit Schwefelnatrium bei 200—250° verschmolzen wird; diese sehr energische Schwefelung führt offenbar zu komplizierten, der Gruppe „Vidalschwarz" zugehörigen Verbb., während demgegenüber die hier erhaltenen reinen blauen Farbstoffe ihre Entstehung der gemäßigten Schwefelung mit Polysulfid bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verdanken, wobei das Indophenolmolekül im wesentlichen noch intakt bleibt. Alle Färbungen der neuen Farbstoffe sind sehr gut licht-, wasch- und alkaliecht; gegenüber SS. verhalten sich dieselben noch ähnlich wie die Indophenole selbst, indem sie durch Mineralsäuren angegriffen werden, verd. organische SS. verändern indessen die Färbungen nicht. Die Farbstoffe lösen sich sämtlich in Schwefelnatriumlsg. mit heller, grünlichgelber Farbe; in A. wie auch in Bzl. oder Toluol lösen sie sich mit blauer Farbe; weniger leicht in Ä.; konz. Schwefelsäure gibt unter Zers. bräunlich gefärbte Lsgg.

Kl. 22d. Nr. 179884 vom 9/7. 1901. [19/12. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs.* Die bisher bekannten Verff. zur Darst. von Schwefelfarbstoffen aus *p-Amino-p₁-oxydiphenylamin* haben den gemeinsamen Nachteil, daß bei ihnen die Schmelze bei zu hoher Temperatur vorgenommen wird, wodurch die erzielten Farbstoffe eine mehr oder weniger schwärzliche, bezw. trübe Nuance erhalten. Diesen Nachteil kann man nun vermeiden und einen klaren blauen, weit wertvolleren Farbstoff herstellen, wenn man die Schmelze aus der Base und aus einer wss. Lsg. von viel Schwefel und Schwefelnatrium (mehr beispielsweise als in der Patentschrift 116337, vgl. C. **1901**. I. 76, angegeben ist) längere Zeit (etwa 10—20 Stdn.) bei einer erheblich niedrigeren Temperatur erhitzt. Die Temperatur ist so zu wählen, daß die Schmelze auf derjenigen Temperaturstufe erhalten wird, bei welcher die Rk., d. h. die Schwefelwasserstoffentw., beginnt. Dabei ist zu bemerken, daß die Temperaturgrenze, bei der die Rk. beginnt, in geringen Grenzen schwanken kann, je nachdem die Mengen u. Konzentrationsverhältnisse der Polysulfidlsg. wechselnde sind. Keinesfalls aber darf die Temperatur beim Verlauf der Rk. über 130° steigen, da sonst die oben

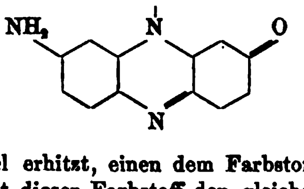
erwähnten Nachteile wieder eintreten. Man arbeitet am besten in der Weise, daß man einen Rückflußkühler anwendet und damit die Innehaltung der Temperatur des jeweiligen Reaktionsbeginnes kontrolliert. Es entsteht zunächst eine grünliche Lsg., die eine Leukoverbindung enthält, welche auf Säurezusatz in bräunlichen Flocken ausfällt. Durch oxydierende Mittel wird die Leukoverb. in den Farbstoff übergeführt. Der gleiche Farbstoff kann nach dem Verf. der Patentschrift 116337 und der französischen Patentschrift 231188 nicht erhalten werden.

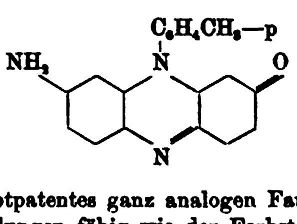
Kl. 22a. Nr. 179960 vom 8/4. 1905. [22/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 168516 vom 9/6. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 177493; C. **1906**. II. 1798.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffs.* Wird die *Schwefelnatriumschwefelschmelze* des ersten Zus.-Pat. 177493 unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen ausgeführt oder der kupferhaltige Zusatz wird nach beendigter Schmelze oder im Laufe der Schmelze gemacht u. hiernach noch längere Zeit erhitzt, so erhält man einen rotvioletten Schwefelfarbstoff, welcher sich durch wesentlich rötere Nuance u. auch größere Echtheit, besonders Lichtechtheit, vor den Farbstoffen der Patente 168516 und 177493 auszeichnet. Die Verhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden; so verschiebt z. B. eine geringere Menge Kupfer die Nuance mehr nach der blauen, größere Mengen Kupfer noch mehr nach der roten Seite.

Kl. 22a. Nr. 179961 vom 21/5. 1905. [28/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 168516 vom 9/6. 1904; vgl. frühere Zus.-Patt. 177493 u. 179960, vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung violetter Schwefelfarbstoffe.* Während das Tolusafraninon (aus p-Toluylendiamin) u. andere Oxyazine gemäß den Angaben des Hauptpatentes beim Erhitzen mit Schwefel allein keinen Schwefelfarbstoff liefern, werden solche nun aber erhalten bei Verwendung anderer Abkömmlinge des Phenosafraninons, die den Rest (vgl. Formel I.), an welchem sich die Phenyl-, bezw. die Arylgruppe befindet, als solchen, also in nicht substituierter Form, enthalten, wenn sie mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt werden. So liefert z. B. das *Methylderivat des Phenosafraninons*, welches aus einem Tolusafranin, entstanden durch Kuppelung mit p-Toluidin als Schlußmolekül durch Abspaltung einer Aminogruppe und Ersatz durch Sauerstoff erhalten werden kann, und der die Konstitution II. zukommt, mit

I. 

II. 

Schwefel erhitzt, einen dem Farbstoff des Hauptpatentes ganz analogen Farbstoff. Auch ist dieser Farbstoff den gleichen Umwandlungen fähig wie der Farbstoff aus Phenosafraninon, liefert also z. B., wie in den Patt. 177493 und 179960 gezeigt wurde, mit Schwefelnatrium und Schwefel weiter erhitzt, einen viel blaueren, mit Alkalipolysulfid und Kupfersalzen erhitzt, dagegen einen viel röteren und lichtechteren Farbstoff. Wie das zuvor erwähnte Phenosafraninonsubstitutionsprod. aus p-Toluidin verhalten sich die analog konstituierten *Phenosafraninonsubstitutions-*

produkte, z. B. die aus o-Toluidin, Xylidin, $NH_2 : CH_3 : CH_3$ wie 1 : 2 : 4, *p-Anisidin, p-Phenetidin*.

Die Ausführung des Verf. ist analog derjenigen des Hauptpat. und der früheren Zusatzpatente. So verfährt man z. B. in der Weise, daß man 1 Teil des Safraninons mit 3 Tln. Schwefel auf etwa 160—200° erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendigt ist. Die Schmelze kann — in Schwefelnatrium gelöst — direkt zum Färben verwendet werden. Erhitzt man die polysulfidhaltige Lsg. — zweckmäßig unter Zusatz weiterer Mengen Schwefel — unter Verdampfen des W., bis eine dickliche Schmelze entstanden ist, und sodann weiter am Rückflußkühler auf etwa 140° nach den Angaben des Pat. 168516, so erhält man einen blaueren, bei Kupferzusatz gemäß Pat. 179960 einen röteren Farbstoff.

Kl. 22d. Nr. 180162 vom 6/2. 1906. [4/1. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe.* Beim Erhitzen von *Dehydrothio-p-toluidin* oder seinen höher geschwefelten Derivaten (*Primulinbasen*) mit Schwefel und Benzidin oder mit Thiobenzidin werden gelb gefärbte Körper erhalten, die durch Behandlung mit Alkalisulfiden oder Ätzalkalien in l., Baumwolle echt gelb färbende Farbstoffe übergeführt werden können. Die Verhältnisse der Schmelze können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Die neuen Farbstoffe sind durch prachtvolle grüngelbe Nuancen und hervorragende Waschechtheit ausgezeichnet.

Kl. 22e. Nr. 180097 vom 30/12. 1903. [29/12. 1906].

B. W. Gerland, Accrington (Engl.), *Verfahren zur Darstellung von löslichem Indigo (Indigodisulfosäure).* Durch Erhitzen von *Indigo* mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge gewöhnlicher konz. Schwefelsäure auf Temperaturen von 120—130° gelangt man zu einem in der Kälte festen, direkt versand- und verbrauchsfähigen Prod., das fast ausschließlich aus *Indigodisulfosäure* besteht. Es kommt bei dem neuen Verf. somit die bisher erforderlich gewesene Abscheidung der Indigodisulfosäure durch Aussalzen usw. in Fortfall.

Kl. 22h. Nr. 180148 vom 4/4. 1905. [3/1. 1907].

Fritz Wachendorf, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Hartmattlacken.* Nicht nachklebende oder erweichende, durch W. unangreifbare Anstrichmittel zur Erzeugung matt glänzender Überzüge werden erhalten, wenn ein trocknendes, fettes Öl oder ein fetter Öllack mit basischen *Tonerdeverbb.*, wie *Tonerdehydrat, Aluminiumoxyd*, basischem *Tonerdesilicat* vermischt wird.

Bibliographie.

Bersch, J., Die Essigfabrikation. 5., erweit. Auflage. Wien 1907. 8. 227 SS. mit 21 Figuren. Mark 3.

Dreaper, W. P., The Chemistry and Physics of Dyeing; account of the relation between Fibres and Dyes and the general relations of Colloids and their Solution State. London 1907. 8. with tables. Mark 11.

Etard, A., La Biochimie et les Chlorophylles. Paris 1906. 8. 229 pg. av. figures.

Fritsch, J., Fabrication des Colles et Gélatines. Paris 1907. 8. av. figures. Mark 3.

Georgievics, G. v., Lehrbuch der Farbenchemie. 3. Auflage. Wien 1907. 8. 414 SS. Mark 10.

Hahn, O., Der Zerfall der radioaktiven Elemente. Berlin 1907. gr. 8. 32 SS. Mark 1.

Hiscox, G. D., The Twentieth-Century Book of Recipes, Formulas and Processes. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 13.

Holleman, A. F., Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Deutsch von W. Meigen. Leipzig 1907. 8. VIII und 88 SS. mit Figuren. Mark 2,80.

Horbaczewski, J., Chemie lekarska. Medizinische Chemie. Teil III: Physiologische Chemie. Heft 1. (Czechisch.) Prag 1906. gr. 8. VIII u. 344 SS. Mark 11,80. Teil I und II. 1905. Mark 21,70.

Ingalls, W. R., Lead Smelting and Refining; with some notes on Lead Mining. New-York 1907. 8. 327 pg. with plates and figures. cloth. Mark 15.

Jüptner, H. v., Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in der Technik. Stuttgart 1907. gr. 8. 48 SS. mit 6 Figuren. Mark 1,20.

Kauffmann, H., Anorganische Chemie. Volkshochschulvorträge. Stuttgart 1907. gr. 8. VI und 179 SS. mit 4 Figuren. Mark 3,60.

Marpmann, G., Die Nahrungs- u. Genußmittel. Band I: Nahrungsmittel aus dem gesamten Tierreich. Abteilung 1: Milch- u. Molkereiprodukte. Leipzig 1907. gr. 8. mit Abbildungen. — Lieferung 1—5: SS. 1—240. Jede Liefg. Mark 1,50.

Morgan, W. C., Qualitative Analysis as a Laboratory Basis for the study of general Inorganic Chemistry. London 1907. 8. cloth. Mark 8,50.

Offer, Th., Analyse der Fette und Öle. (Bibliothek der gesamten Technik, Band XVII.) Hannover 1907. kl. 8. 283 SS. mit 2 Tabellen und 11 Abbildungen. Broschiert Mark 3,60, in Ganzleinen gebunden Mark 4.

Péchaux, H., Les Parfums, les Médicaments, les Produits photographiques. Paris 1907. 12. 96 pg. av. figures. cart. Mark 1,50.

Ratig, F., Beiträge zur Alkalichloridelektrolyse in wässeriger Lösung. Berlin 1906. 8. 77 SS.

Richter, M., Leitfaden der allgemeinen Chemie u. Elektrochemie, nebst Auswahl stöchiometrischer Aufgaben. Leipzig 1907. gr. 8. mit 9 Figuren. Mark 3.

Sirks, H. A., Over de zes isomere Dinitrobenzoesäuren. Amsterdam 1906. 8. 88 pg.

Schoorl, N., Overzichten en Tabellen ten gebruike bij de chemische Analyse. 2., nieuw bewerkte druk. Amsterdam 1906. gr. 8. 50 pg. kart. Mark 3.

— De Analyse der meest voorkomende organische Zuren, vetachtige Stoffen, Suikers en Alkaloiden. Amsterdam 1906. gr. 8. 94 pg. kart. Mark 3,80.

Smits, A., De allgemeene Chemie en hare beteekenis voor de practijk. Delft 1906. gr. 8. 32 pg. Mark 1.

Sommerfeldt, E., Physikalische Krystallographie vom Standpunkte der Strukturtheorie. Leipzig 1907. 8. mit 122 Figuren. Leinenband. Mark 6.

Speranskij, A., Kurzer Kursus der Chemie. (Russisch.) St. Petersburg 1906. 8. Mark 4.

Voldere, G. de, Analyse chimique quantitative appliquée à l'industrie. Volume I: Partie inorganique. Gand 1906. 8. 268 pg. Mark 4,50.

Wedekind, E., Organische Chemie. Volkshochschulvorträge. Stuttgart 1907. gr. 8. VIII und 164 SS. mit 1 Figur. Mark 3,40.

West, T. D., Metallurgy of Cast Iron. 11. edition. London 1907. 8. with illustrations. cloth. Mark 12,80.

Schluſs der Redaktion: den 15. April 1907.

Preussischer Beamten-Verein
zu Hannover.
Lebensversicherungsverein auf Gegenseitigkeit.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.) [118]

Lebens-, Kapital- (Aussteuer- und Militärdienst-), Leibrenten- und Begräbnisgeld-Versicherungs-Anstalt für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunal- etc. Beamten, Geistlichen, Lehrer, Rechtsanwälte, Ärzte, Tierärzte, Apotheker, Chemiker, Redakteure, Ingenieure und geprüften Baumeister, sowie für Privatbeamte in gesicherten Stellungen.
Keine bezahlten Agenten und infolgedessen niedrige Verwaltungskosten.
Versicherungsbestand Ende Januar 1907: 78370 Versicherungen über 298733150 Mk. Kapital und 1019397 Mk. 80 Pf. jährliche Rente.

Reiner Zugang im Monat Januar 1907: 474 Versicherungen über 2984800 M. Kapital und 7420 M. jährliche Rente.

Vermögensbestand 103461000 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet.
Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90°/₀ der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.
Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch

Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.
Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,
welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen
von
D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, daß die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente
von
W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen	Eis- u. Kühlmaschinen	Kesselschmiede-Arbeiten	Vakuum-Apparate
Dampfüberhitzer	Extraktions-Apparate	Kompressoren	Vakuum-Trockenschränke u. -Trockenapparate
Dampfkessel	Filterpressen	Luftpumpen	Vorwärmer
Destillierblasen	Gas-Kompress u. -Verflüssigungspumpen	Membranpumpen	Wasserreinigungen
Duplexpumpen	Hydraulische Pressen	Pumpen aller Art	Wasserhaltungen usw.
Eisenguss aller Art	Hydraul. Pumpwerke	Rührwerksapparate	

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

Wasserkraft.

Zur Gründung einer

Fabriks-Filiale in Österreich

ist eine konstante, fast kostenlose Wasserkraft, ca. 18 HP mit zwei Gebäuden, Stallung und ca. 1 Hektar Grund, an einer bayerischen Einbruchstation in Österreich gelegen, sehr preiswert zu verkaufen. Anfragen unter **M. T. 9978** an **Rudolf Mosse, München** erbeten. [179]

---

[127]

Junger Mann

sucht Stellung in chem. Laborator., evtl. Volontär. Gefl. Off. sub. **J. L. 9161** bef. **Rudolf Mosse, Berlin SW.** [178]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flusspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke, **Arnstadt i. Th.** [134]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 19.
S. 1373—1476.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I.
8. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Grzeschik (Th.), Säureheber für Ballons 1373.
Villiers (A.), Regulierung von Temperaturen 1373.
Dobrosserdow (D.), Schmelspunktsbest. 1373.
Wagner (A.), Wasserverteilungsapp. 1373.
Müller (E.), Kohletiegel zu pyroelektr. Vers. 1373.
Twyman (F.), Spektralphotometer 1374.
Giran (H.), Präzisionskryoskop 1374.
Engler (C.), Demonstration der Kohlenstaub- und Gasexplosionen 1374.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lodge (O.), Dichte des Äthers 1374.
Smoluchowski (M.), Kinetische Theorie der Brownschen Molekularbewegung der Suspensionen 1374.
Happel (H.), Gesetz der korrespond. Grenzkurve, bes. das Verh. zweiatomiger Stoffe 1374.
Złobicki (L.), Messung der Oberflächenspannung 1375.
Lowry (T. M.), Osmot. Druck vom Standp. der kinet. Theorie 1376.
Traube (I.), Verh. von Stoffen bei ihren krit. Temperaturen 1376.
Kohlrausch (F.), Temperaturgang des Leitvermögens einer Lsg. 1376.
Hantzsch (A.) u. Caldwell (K. S.), Abnorm große Ionenbeweglichkeiten 1376.
Hahn (O.), Zerfall der radioaktiven Elemente 1377.
Bragg (W. H.), Einfluß der Geschwindigkeit der α-Partikeln auf das Absorptionsvermögen der Stoffe 1377.
Patterson (T. S.) und Thomson (D.), Drehungsvermögen in Lösungen 1377.
Dalton (J. P.), Veränderung der spez. Wärmen mit der Temp. und Dichte 1378. — Spez. Wärme von gesätt. Dämpfen 1379.
Walden (P.), Organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel; Lösungswärmen 1379.
Magri (G.), Anorganische Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen 1381.

Anorganische Chemie.

Grassi (U.), Leitvermögen von Wasser bei Ggw. der Emanationen des Ra 1381.
Reinganum (M.), Temperaturstrahlung des Joddampfes 1381.
Beckmann (E.), Kirchhoff (F.), Lockemann (G.), Eremie-Popa (D.), Liesche (O.) u. Gabel (W.), Molekulargröße des Jods; ebullioskop. Best. flüchtiger Stoffe 1382.
Repiton (F.), B. von Chlorstickstoff 1383.
Emich (F.), Hydrolyt. Spaltung von NaCl 1383.
Spring (W.), Veränderungen v. Phosphaten infolge Pressung oder Deformation 1383.
Foerster (F.) u. Jacoby (H.), B. v. Kalkstickstoff 1384.
Matuschek (J.), Umsetzung von $BaCl_2$ und $NaNO_2$ 1385.
Olie jr. u. Jaeger (F. M.), Grünes Chromchloriddekahydrat 1385.
Koppel (J.) u. Blumenthal (R.), Gleichgewichte im System $K_2O—CrO_3—H_2O$ 1386.
Oechsner de Coninck (W.), B. des kolloidalen Ferrihydrats 1388.
Pommerenke (H.), Calcination von $ZnSO_4$ in Ggw. von ZnO 1388.
Kollo (C.), Verunreinigtes Zinksulfat 1389.
Hahn (O.), Zwischenprodukt im Thorium 1389.
Levin (M.), Eigenschaften des Uraniums und Aktiniums 1389.
Orlow (N.), Neutrales Uranylchromat 1390.
Mathers (F. C.), Atomgewicht des Indiums 1390.
Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Verb. von Bleioxyd bei höheren Temperaturen 1391.
Verda (A.), Zers. der Lsgg. beständiger Mineralsalze; Einfluß des Lichtes 1392.
Skraupy (F.), Elektrizitätsleitung in verd. Amalgamen 1392.
Vandevelde (A. J. J.), Metallische Substitution 1392.
Rudolfi (E.), Silicide des Cu 1393.
Lebeau (P.), Silicierung des Cu 1394.
Herrmann (F.), Redukt. von Cupriverbb. durch Ferrosalze 1394.
Birckenbach (L.), Wismutjodid 1395.
Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Verb. von CdO bei höheren Temperaturen 1395.
Vigouroux (E.) u. Arrivant (G.), B. und Darst. des Titantetrachlorids 1395.
Paal (C.) u. Amberger (C.), Osmium 1395. — Kolloidale Metalle der Platingruppe 1396.

Organische Chemie.

Pring (J. N.) u. Hutton (R. S.), Verb. v. C u. H bei hohen Temperaturen 1397.
Oechsner de Coninck u. Chauvenet, Natriumäthylat 1397.
Gérard (A.), Äthylhexylcarbinol 1398.
Pexsters (M.), Propylamylcarbinol 1398.
Malengreau (F.), Dibutylcarbinol 1398.
Krassuski (K.), Anlagerung von HCl an Isobutylenoxyd 1399.
Berthaud (J.), B. der organischen Phosphorverbb. 1400.
Franke (A.), Einw. von Brom auf polymere Aldehyde 1400.
Grignard (V.) u. Reif (J.), Darst. von Aldol und Crotonaldehyd 1400.
Cohn (R.), Hydrolyse des palmitinsauren Na 1401.
Henstock (H.) u. Sprankling (Ch. H. G.), α,α,γ-Trimethyl-, $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$-Tetramethyltricarballylsäure und α,γ-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarboxylsäure 1401.
Pribram (R.), Optische Drehung des Jodoniumtartrats 1402.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), β-Ketonsäurenitrile 1402.
Veley (V. H.), Affinitätskonstanten der Aminocarbon- und Aminosulfosäuren, best. mit Methylorange 1402.
Neuberg (C.), Spaltung der Raffinose in Rohrzucker und α-Galaktose 1403.
Neuberg (C.) u. Marx (F.), Nachweis kleiner Mengen von Raffinose 1403. — Redukt. in der Zuckerreihe mit Ca 1403.
Pollacci (E.), Explosionen von HCN 1403.
Morgan (G. T.) u. Micklethwait (F. M. G.), Einfluß der Substitution auf die B. der Diazoamino- und Aminoazoverbindungen; teilweise methylierte 4, 6-Diamino-m-xylole 1403.
Pozzi-Escot (E.), Phenylamidoäthanoxyphenyliminophenylaminomethan 1404.
Tuck (W. B.), Oxyazoverbb. 1404.
Brunner (K.), Synthesen durch Aufnahme von CO_2 1405.
Henry (L.), Einw. von PCl_5 und PBr_5 auf Phenoläther 1407.
Tschechowitsch (W.), Saurer Phthalsäureester des β-Methylcyclohexanols 1407.
Markownikow (W.) und Smirnow (W.), Derivate des β-Methylcyclohexanons 1407.
Perkin jr. (W. H.) und Tattersall (G.), Synthese des Carvestrens u. seiner Derivate 1408.
Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Myrtenol 1410.
Kay (F. W.) u. Perkin jr. (W. H.), Synthese des Terpins aus Cyclohexanon-4-carbonsäureäthylester 1412.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 1413.
Meyer (R.) und Marx (K.), Phthaleinsalze 1414.
Meyer (R.) u. Pfotenhauer (H.), Brenzcatechinphthalein 1415. — Austausch aromatischer Komplexe 1415.
Meyer (R.) und Marx (K.), Selbstkondens. des Resorcins 1416.
Meyer (R.) und Glikin (J.), Redukt. des Phenolphthaleinoxims 1417.
Meyer (R.) und Lange (K.), Verh. der Phthaleinanilide zu hydrierenden Agenzien 1417.
Henrich (F.), Ruppenthal und Raab, Stereoisomere Oxime des Dypnons u. Benzalacetophenons 1418.

Bentley (W. H.), Friedl (A.), Thomas (F.), Weizmann (Ch.), Baly (E. C. C.) u. Tuck (W. B.), Derivate des Naphthacenchinons 1419.
Goldschmiedt (G.), Struktur des Pyrens 1421.
Godchot (M.), Octohydroanthracen 1422.
Ulrich (Th.), Columbin 1423.
Frey (O.), Columbin 1424.
Zopf (W.), Flechtenstoffe 1424.
Berthelot u. Landrieu (Ph.), Verbrennungs- u. Bildungswärmen stickstoffhaltiger Stoffe 1425.
Boes (J.), Trimethylcumarone 1426.
Heller (G.) u. Nötzel (O.), Farbenerscheinung der alkalischen Isatinlösung 1426.
Deussen (E.), Heller (G.) u. Nötzel (O.), Leitfähigkeit wässeriger Lsgg. von N-Isatinnatrium und isatinsaurem Na 1427.
Blaise (E. E.) u. Gault (H.), γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuren 1427.
Herzig (J.) u. Tscherne (R.), Reso- und Galloflavin 1428.
Löffler (K.) u. Plöcker (Ph.), 2-Äthylconidin und einige Piperidinbasen 1429.
Löffler (K.) u. Grosse (A.), 3-Methylconidin etc. 1431. — Synthese des Conidins 1433.
Löffler (C.) u. Grunert (H.), Spaltung des Phenyl-α-picolylalkins in optisch-aktive Komponenten 1434.
Pope (W. J.) u. Beck (Th. C.), Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in optischaktive Komponenten 1434.
Léger (E.), Hordenin 1434. — Derivate des Hordenins 1435.
Barger (G.) u. Carr (F. H.), Alkaloide des Mutterkorns 1435.
Kehrmann (F.) u. Prager (H.), Einw. von Hydroxylamin auf Isorosindon 1436.
Ssadikow (W.), Thioglutin 1437.

Physiologische Chemie.

Haller (A.), Alkoholyse des Ricinusöles 1438.
Windisch (W.), Phosphorsäure in der Gerste 1439.
Briem (H.), Zuckerlagerung in der Rübenwurzel 1439.
de Rey-Pailhade (J.), Oxydation des Philothionwasserstoffs durch Oxydasen 1439.
Perkin (A. G.), Bestandteile des natürl. Indigos 1439.
Bertrand (G.), Vicianin 1440.
Jorissen (A.), Linamarin 1440.
Tunmann, Laminaria 1440.
Hanusch (F.), Zus. von Wiesenheu 1440.
Zaleski (W.), Umsatz der P-Verbb. in reifenden Samen 1440.
Micheels (H.) u. De Heen (P.), Reizwrkg. von Mischungen kolloidaler Lsgg. auf die Keimung 1441.
Palladin (W.) und Kostytschew (S.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen ohne Alkoholbildung 1441.
Seissl (J.), Relation MgO : CaO in Blättern 1441.
Buglia (G.) und Simon (J.), Physikalisch-chem. Variationen des Serums 1441.
Latkowski (J.), Einfluß der Eiweißkörper des Blutserums auf den Gefrierpunkt 1442.
Hirschfeld (L.), Einfluß der Temperatur auf die agglutinable Substanz 1442.
Fletcher (W. M.) und Hopkins (F. G.), Milchsäure im Amphibienmuskel 1442.
Schöndorff (B.), Stickstoffverteilung im Harne 1442.
Hougardy (A.), Kinase in Kuhmilch 1442.
Bach (A.), Wirkung des Jods auf die Peroxydase 1442.
De Souza (D. H.), Ausscheidung von Sulfocyanverbb. aus dem Blute; deren B. in den Speicheldrüsen 1443.
Schöndorff (B.), Ausscheidung von Fett im Hundeharn 1443.
Meyer (G. M.), Ra im tierischen Organismus; Ausscheidung von Ra 1443.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kayser (E.) u. Marchand (H.), Einfl. von Mn-Salzen auf die alkoholische Gärung 1443.
Delbrück (M.), Giftwirkung von Getreide auf untergärige Bierhefe 1444. — Reizversuche mit Hefe 1445.
Schönfeld (C.), Wrkg. von Reizstoffen auf die Hefe 1445.
Lebedew (S.), Wrkg. von Oxalsäure auf Brauerei- und Preßhefe 1445.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Blyth (M. W.), Bewertung der Desinfektionsmittel 1446.
Pigorini (L.), Verminderung der Giftigkeit des $AgNO_3$ durch Natriumthiosulfat 1446.
Hesse (Aug.), Zus. der Milch 1446.
Burr (A.), Durch Pergamentpapier hervorgerufener Geschmacksfehler der Butter 1447.
Trillat und Sauton, B. der Aldehyde in den Käsen 1447.
Jalade (E.), Weine der Gegend von Mascara 1448.
Ratcliff (F. D.), Gärungsweinessig 1448.
Lührig (H.) und Sartori (A.), Beurteilung des Wassergehaltes in Brühwürstchen 1448.
Schwarz (F.) und Weber (O.), Fruchtsaftstatistik 1448.

Pharmazeutische Chemie.

Hanausek (E.), Warenkunde 1449.
Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 1449.
Saam (E.), Bromural 1450.
Fernau (A.), Analyse v. Natrium arsenicosum 1450.
Brüning (A.), Protargol u. seine Lsgg. 1450.
Maraldi (G.), Jodjodkaliuminjektion mit Guajacol 1450.

Agrikulturchemie.

Sante de Grazia und Cerza (U.), Wrkg. der Mikroorganismen bei der Ausnutzung der unlösl. Phosphate des Bodens durch Pflanzen 1451.

Sante de Grazia und Camiola (G.), Mitwrkg. der Mikroorganismen bei der Ausnutzung des Kalis von Leucit im Boden durch Pflanzen 1451.
Strohmer (F.), Felddüngung mit Stickstoffkalk zu Zuckerrüben 1451.
Cserháti (A.), Wrkg. der Kalidüngung auf die Gerste 1451.
Andrlik (K.), Urban (J.) u. Staněk (V.), Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben u. Setzlingen 1451.
Morgen (A.), Beger (C.) u. Westhausser (F.), Einfluß des Proteins auf die Milchproduktion; Stärkewert und Milchertrag 1452.

Mineralogische und geologische Chemie.

Liesegang (R. E.), Entstehung von Krystallen 1453.
Van't Hoff (J. H.), Franklandit und eine dem Boronatrocalcit verwandte Verb. 1453.
Kunz (J.), Magnet. Eigenschaften des Hämatits 1454.
Schaller (W. T.), Molybdänocker 1454.
Coates (J. E.), Leichte Bestandteile der Luft 1454.

Analytische Chemie.

Carrasco (O.), Absorptionsapparate für die Elementaranalyse 1454.
Mohr (O.), Eintauchrefraktometer 1455.
Schönfeld (O.), Gärungssaccharometer zur Best. des vergärbaren Zuckers in der Würze 1455.
v. d. Heide, App. zum Ablesen des Stärke- und Trockengehaltes in Kartoffeln 1455.
Van Dormael (J.), Best. der freien Säuren in Superphosphaten 1455.
Buisson (A.), Best. des Ammoniaks im W. 1456.
Salm (E.) u. Friedenthal (H.), Acidimetr. und alkalimetr. Indikatoren 1456.
Reichard (C.), Unterscheidung der Haloide in den Alkalisalzen 1456.
Milbauer (J.), Oxydation von Rohrzucker mit H_2SO_4 1457.
Mach (F.), Best. der Phosphorsäure in Düngemitteln 1457.
Grélot (P.), Titration des Gesamtalkalis und ungebundenen Alkalis in Seifen 1458.
de Koninck (L. L.), Calcination der $BaSO_4$-Ndd. 1458.
Lehnkering (P.), Best. des Fe in Eisenerzen 1458.
Müller (A.), Best. des Fe in Eisenerzen 1458.
Kinder (H.), Best. des Fe in Eisenerzen 1459.
Rothe (J.), Bez. zwischen dem spez. Gewichte und dem Siliciumgehalt im Ferrosilicium 1459.
Hassreidter (V.), Einfluß der NH_4-Salze bei der Titration des Zinks 1459.
Roman (Th.) u. Delluc (G.), Ggw. von Zink in Alkoholen 1459.
Huybrechts (M.), Einfluß v. Fe u. Mn bei der Zn-Best. 1460.
Sand (H. J. S.), Elektrolytische Fällung und Trennung der Metalle der Silber- und Kupfergruppe und des Zinks 1460.
Pozzi-Escot (E.), Einw. von Phenylhydrazin auf Molybdate 1460. — Nachweis und colorimetr. Best. kleiner Mengen Gold mit Phenylhydrazin 1460.
Covelli (E.), Rk. des Chlorals 1461.
Levene (P. A.) u. Rouiller (C. A.), Best. des Tryptophans in den Spaltungsprodd. des Eiweißes 1461.
Kinkels (E.), Nachweis von Reisspreu in Kleie 1462.
Collin (E.), Mikroskop. Brotunters. 1462.
Klein, Rahmunters. 1462.
Burr (A.), Fettbest. in Rahm 1462.
Schönfeld (O.) u. Dehnicke, Nach Balling berechnete Stammwürze u. pyknometrisch best. Würze 1462.
Windisch (W.), Einfluß des Dextringehaltes der Würze auf das spez. Gewicht 1462.
Arnold (V.), Harnrk. mit Nitroprussidnatrium 1463.
Bohrisch (P.), Nachweis des Acetons im Harn 1463.
Rosenthaler (L.), Vanillin-Salzsäurerk. 1463.
Schöndorff (B.), Harnstoffbest. im normalen und zuckerhaltigen Harn 1464.
Christensen (A.), Best. der Chinins 1464.
Andés (L. E.), Best. der Konsistenz in Lacken 1464.
Katz (J.), Prüfung und Wertbest. der coffeinhaltigen Arzneimittel 1465.
Hinrichsen (F. W.) u. Kedesdy (E.), Titration der Gerb- und Gallussäure 1465.
Tóth (J.), Einzelbest. der im Tabak vorkommenden, nicht flüchtigen Säuren 1465.
Browning (Ph. E.) u. Drushel (W. A.), Arsenatverfahren für die Trennung des Mg und der Alkalien 1466.

Technische Chemie.

Lührig (H.) u. Blasky, Mn im Grundwasser der Breslauer Wasserleitung; Abscheidung des Mangansulfats aus demselben 1466.
von Feilitzen (H.), Verh. des Stickstoffkalks bei der Lagerung 1466.
Gary (M.), Baumörtel 1466.
Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Flüchtigkeit der Zinkblende 1466. — Zerlegung und B. von Zinksulfat beim Rösten der Zinkblende 1467.
Welwart, Formalinstärke 1467. — Cottonöl in Wollschmalzen 1467.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Säurebeständige nitrierte Filtertücher 1467.
Windisch (W.), Minderextrakt dunkler Malze 1467.
Schönfeld (O.), Dehnicke u. Eberlein, Sarcinafrage 1468.
v. Czadek (O.), Artopan 1468.
Schwalbe (C.), Rote, schwefelhaltige Farbstoffe 1468.
Bartsch (C.), Einw. schwacher Alkalilsgg. auf $MgCl_2$-haltige Pergamentpapiere 1468.
Ernő (L.), Benzinfabrikation 1468.

Mc Leod (J.), Wiederverteilung des N bei der Kohlendest. 1469.

Patente.

Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk, Darst. von Erdalkalisalzen in kolloidaler u. gelatinöser Form 1469*.

Chemische Fabrik von Heiden, Darst. von Santalolestern 1469*.

Nitritfabrik, Darst. konz. Ameisensäure aus Formiaten 1469. 1470*.

Hesse (Alb.), Darst. von Borneol 1470*.

Mewes (R.), Luftverflüss. und Sauerstoffgewinnung 1470*.

L'Air Liquide, société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Verflüss. u. Trennung von Gasgemischen 1470*.

Gesellschaft f. Lindes Eismaschinen, Darst. von O 1470*.

Timm (F. C. W.), Erzeugung von Eisenschwamm aus Erzen u. dgl. durch regenerierte heiße Gichtgase 1471*.

Edison (Th. A.), Darst. von Elektroden aus Eisen, bezw. Eisensauerstoffverbb. für Sammler 1471*.

Maschinenfabrik Bremer, Inhaber H. Bremer, Bogenlampe mit Fluorsalze und Strontiumverbb. enthaltenden Elektroden 1471*.

Ladoff (I.) u. Mac Naughton (J.), Metallelektrode für Bogenlampen 1471*.

Siemens & Halske, Glühkörper für elektr. Licht 1471*.

Dehnst (J.), Geruchsverbesserung der Destillate von Rohpetroleum 1472*.

Duttenhofer (B.), Erzeugung von Leuchtgas 1472*.

Jaubert (G. F.), Reinigung von Acetylengas 1472*.

Bocciardo (S.) & Co., Schnellgerbverf. 1472*.

Thiele (E.) u. Linkmeyer (R.), Erzeugung künstlicher Fasern 1472*.

Traube (I.) u. Wolffenstein (R.), Eisenpräparate 1472*.

„Sicco", med.-chem. Institut F. G. Sauer, Hämoglobinpräparate 1473*.

Ferro-Phosphat-Gesellsch. E. Schramm & Co., Phosphoreisenpräparate 1473*.

Heraeus (W. C.), Erschmelzen v. Quarzglas aus Bergkrystall u. dgl. 1473*.

Granjon (J. B.) und Berchet (J. F. J.), Darst. von künstl. Leder 1473*.

Hunter (J. R.), Plastische Masse aus entfetteten und entkalkten Knochen u. Osseinfasern 1474*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Celluloidähnliche Massen 1473*. 1474*.

Kühne (K. A.), Darst. von Metallen, Metalloiden oder Legierungen aus Gemengen v. Al mit sauerstoffhaltigen Verbb. 1474*.

von Reden (U.), Schwingende Quecksilberluftpumpe 1474*.

Wagner (R. F.), Emaillieren von Eisenwaren unter Benutzung von Erdalkaliphosphaten 1474*.

Mann (K.), Butterersatzpräparate 1474*.

Entholt (G.), Nährmittel aus Mehl und Milch 1475*.

Morterud (E.), Wiedergewinnung von Gas u. Wärme bei der Sulfitcellulosefabrikation 1475*.

Szilárd (B.) u. Pásztor (M.), Zusatzmittel für alkal. Entwickler, um Entwicklungen bei Tageslicht ausführen zu können 1475*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Entwicklung des photograph. Bildes unter gleichzeit. Härtung der Gelatineschicht 1475*.

International smokeless powder and chemical company, Darst. eines rauchlosen Pulvers v. best. Stickstoffgehalt 1475*.

Claessen (C.), Darst. von schwer gefrierbaren u. ungefrierbaren Nitroglycerinsprengstoffen 1475*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Entwässerung von Stoffen 1476*.

Steffen (C.), Gew. reiner konzentrierter Rübenrohsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände 1476*.

Bibliographie 1476.

Namenregister.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1475.
Amberger, C. 1395. 1396.
Audés, L. E. 1464.
Andrlik, K. 1451.
Arnold, V. 1463.
Arrivant, G. 1395.
Bach, A. 1442.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1473. 1474.
Baly, E. C. C. 1421.
Barger, G. 1435.
Bartelt, K. 1410.
Bartsch, C. 1468.
Beck, Th. C. 1434.
Beckmann, E. 1382.
Beger, C. 1452.
Bentley, W. H. 1419.
Berchet, J. F. J. 1473.
Berthaud, J. 1400.
Berthelot 1425.
Bertrand, G. 1440.
Blaise, E. E. 1427.
Blasky 1466.
Blumenthal, R. 1386.
Blyth, M. W. 1446.
Birckenbach, L. 1395.
Bocciardo, S. & Co. 1472.
Boes, J. 1426.
Bohrisch, P. 1463.
Bragg, W. H. 1377.
Briem, H. 1439.
Browning, Ph. E. 1466.
Brüning, A. 1450.
Brunner, K. 1405.
Buglia, G. 1441.
Buisson, A. 1456.
Burr, A. 1447. 1462.
Caldwell, K. S. 1376.
Camiola, G. 1451.
Carr, F. H. 1435.
Carrasco, O. 1454.
Cerza, U. 1451.
Chauvenet 1397.
Chemische Fabrik von Heiden 1469.
Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk 1469.
Christensen, A. 1464.
Claessen, C. 1475.
Coates, J. E. 1454.
Cohn, R. 1401.
Collin, E. 1462.

Covelli, E. 1461.
Cserháti, A. 1451.
v. Czadek, O. 1468.
Dalton, J. P. 1378. 1379.
De Heen, P. 1441.
Dehnicke 1445. 1462. 1468.
Dehnst, J. 1472.
Delbrück, M. 1444. 1445.
Delluc, G. 1459.
De Souza, D. H. 1443
Deussen, E. 1427.
Dobrosserdow, D. 1373.
Doeltz, F. O. 1391. 1395. 1466. 1467.
Drushel, W. A. 1466.
Duttenhofer, B. 1472.
Eberlein 1468.
Edison, Th. A. 1471.
Emich, F. 1383.
Engler, B. 1374.
Entholt, G. 1475.
Eremie-Popa, D. 1382.
Ernö, L. 1468.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1467.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1476.
v. Feilitzen, H. 1466.
Fernau, A. 1450.
Ferro - Phosphat - Gesellsch. E. Schramm & Co. 1473.
Fletcher, W. M. 1442.
Foerster, F. 1384.
Franke, A. 1400.
Frey, O. 1424.
Friedenthal, H. 1456.
Friedl, A. 1419.
Gabel, W. 1382.
Gary, M. 1466.
Gault, H. 1427.
Gérard, A. 1398.
Gesellschaft für Lindes Eismaschinen 1470.
Giran, H. 1374.
Glikin, J. 1417.
Godchot, M. 1422.
Goldschmiedt, G. 1421.
Granjon, J. B. 1473.
Grassi, U. 1381.
Graumann, C. A. 1391. 1395. 1466. 1467.
Grélot, P. 1458.
Grignard, V. 1400.
Grosse, A. 1431. 1433.
Grunert, H. 1434.
Grzeschik, Th. 1373.
Hahn, O. 1377. 1389.
Haller, A. 1438.
Hantzsch, A. 1376.
Hanausek, E. 1449.
Hanusch, F. 1440.
Happel, H. 1374.
Hassreidter, V. 1459.
Hayduck 1445.
v. d. Heide 1455.
Heller, G. 1426. 1427.
Henneberg 1445.
Henrich, F. 1418.
Henry, L. 1407.
Henstock, H. 1401.
Heraeus, W. C. 1473.
Herrmann, F. 1394.
Hesse, A. 1446. 1470.
Herzig, J. 1428.
Hinrichsen, F. W. 1465.
Hirschfeld, L. 1442.
Hopkins, F. G. 1442.
Hoppe 1445.
Hougardy, A. 1442.
Hunter, J. R. 1473.
Hutton, R. S. 1397.
Huybrechts, M. 1460.
International smokeless powder and chemical company 1475.
Jacoby, H. 1384.
Jaeger, F. M. 1385.
Jalade, E. 1448.
Jaubert, G. F. 1472.
Jorissen, A. 1440.
Katz, J. 1465.
Kay, F. W. 1412.
Kayser, E. 1443.
Kedesdy, E. 1465.
Kehrmann, F. 1436.
Kinder, H. 1459.
Kinkels, E. 1462.
Kirchhoff, F. 1382.
Klein 1462.
Kohlrausch, F. 1376.
Kollo, C. 1389.
de Koninck, L. L. 1458.
Koppel, J. 1386.
Kostytschew, S. 1441.
Krassuski, K. 1399.
Kühne, K. A. 1474.
Kunz, J. 1454.
Ladoff, I. 1471.
L'Air Liquide, société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude 1470.
Landrieu, Ph. 1425.
Lange, K. 1417.
Latkowski, J. 1442.
Lasennec, I. 1402.
Lebeau, P. 1394.
Lebedew, S. 1445.
Léger, E. 1434. 1435.
Lehnkering, P. 1458.
Levene, P. A. 1461.
Levin, M. 1389.
Linkmeyer, R. 1472.
Liesche, O. 1382.
Liesegang, R. E. 1453.
Lockemann, G. 1382.
Lodge, O. 1374.
Löffler, K. 1429. 1431. 1433. 1434.
Lowry, T. M. 1376.
Lührig, H. 1448. 1467.
Mach, F. 1457.
Mc Leod, J. 1469.
Mac Naughton, J. 1471.
Magri, G. 1381.
Malengreau, F. 1398.
Mann, K. 1474.
Maraldi, G. 1450.
Marchand, H. 1443.
Markownikow, W. 1407.
Marx, F. 1403.
Marx, K. 1414. 1416.
Masch.-Fabr. Bremer, Inhaber H. Bremer 1471.
Mathers, F. C. 1390.
Matuschek, J. 1385.
Mewes, R. 1470.
Meyer, G. M. 1443.
Meyer, R. 1414. 1415. 1416. 1417.
Micheels, H. 1441.
Mickleth wait, F. M. G. 1403.
Milbauer, J. 1457.
Mohr, O. 1455.
Morgan, G. T. 1403.
Morgen, A. 1452.
Morterud, E. 1475.
Moureu, Ch. 1402.
Müller, A. 1458.
Müller, E. 1373.
Neuberg, C. 1403.
Nitritfabrik 1469. 1470.
Nötzel, O. 1427.
Oechsner de Coninck, W. 1388. 1397.
Olie jr., J. 1385.
Orlow, N. 1390.
Paal, C. 1395. 1396.
Palladin, W. 1441.
Pásztor, M. 1475.
Patterson, T. S. 1377.
Perkin, A. G. 1439.
Perkin jun., W. H. 1408. 1412.
Pexsters, M. 1398.
Pfotenhauer, H. 1415.
Pigorini, L. 1446.
Plöcker, Ph. 1429.
Pollacci, E. 1403.
Pommerenke, H. 1388.
Pope, W. J. 1434.
Pozzi-Escot, E. 1404. 1460.
Prager, H. 1436.
Pribram, R. 1402.
Pring, J. N. 1397.
Raab 1418.
Ratcliff, F. D. 1448.
von Reden, U. 1474.
Reichard, C. 1456.
Reif, J. 1400.
Reinganum, M. 1381.
Repiton, F. 1383.
de Rey - Pailhade, J. 1439.
Roman, Th. 1459.
Rosenthaler, L. 1463.
Rothe, J. 1459.
Rouiller, C. A. 1461.
Rudolfi, E. 1393.
Ruppenthal 1418.

Saam, E. 1450.
Salm, E. 1456.
Sand, H. J. S. 1460.
Sante de Grazia 1451.
Sartori, A. 1448.
Sauton 1447.
Schaller, W. T. 1454.
Schimmel & Co. 1413.
Schöndorff, B. 1442. 1443. 1464.
Schönfeld, C. 1445.
Schönfeld, O. 1455. 1462. 1468.
Schwalbe, C. 1468.
Schwarz, F. 1448.
Seissl, J. 1441.
Semmler, F. W. 1410.
„Sicco", med. - chem. Institut F. G. Sauer 1473.
Siemens & Halske 1471.
Simon, J. 1441.
Skraupy, F. 1392.
Smirnow, W. 1407.
Smoluchowski, M. 1374.
Sprankling, Ch. H. G. 1401.
Spring, W. 1383.
Ssadikow, W. 1437.
Staněk, V. 1451.
Steffen, C. 1476.
Strohmer, F. 1451.
Szilárd, B. 1475.
Tattersall, G. 1408.
Thiele, E. 1472.
Thomas, F. 1419.
Thomson, D. 1377.
Timm, F. C. W. 1471.
Tóth, J. 1465.
Traube, I. 1376. 1472.
Trillat 1447.
Tschechowitsch, W. 1407.
Tscherne, R. 1428.
Tuck, W. B. 1404. 1421.
Tunmann 1440.
Twyman, F. 1374.
Ulrich, Th. 1423.
Urban, J. 1451.

Vandevelde, A. J. J. 1392.
Van Dormael, J. 1455.
Van't Hoff, J. H. 1453.
Veley, V. H. 1402.
Verda, A. 1392.
Vigouroux, E. 1395.
Villiers, A. 1373.
Wagner, A. 1373.
Wagner, R. F. 1474.
Walden, P. 1379.
Weber, O. 1448.
Weizmann, Ch. 1419.
Welwart 1467.
Wendel 1445.
Westhausser, F. 1452.
Windisch, W. 1439. 1462. 1467.
Wolffenstein, R. 1472.
Zaleski, W. 1440.
Złobicki, L. 1375.
Zopf, W. 1424.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

25. April 1907.

12h. E. 12290. **Gase, Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von —.** Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 30/1. 1907.

12i. B. 44154. **Hydrosulfite,** Verfahren zur Darstellung haltbarer —; Zus. z. Pat. 171362. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/9. 1906.

22a. F. 21898. **o-Oxymonoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 175827. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26/2. 1906.

22f. V. 6540. **Leuchtmassen,** Verfahren zur Herstellung von —. Dr. L. Vanino, München und Dr. R. Lambrecht, Wien. 27/4. 1906

40a. O. 5065. **Metalldämpfe,** Verfahren zur Ausscheidung von zur Wiederoxydation bestimmten — aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen. Dr. Benno Oettinger, Berlin. 3/1. 1906.

29. April 1907.

6b. G. 23812. **Alkoholfreie und kohlensäurehaltige Getränke,** Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen haltbarer —. Dr. Georg Goldberg, Amsterdam. 10/7. 1906.

12i. R. 22368. **Chlorate,** Verfahren zur Darstellung von — durch Elektrolyse angesäuerter Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen. Dr. Fritz Ratig, Neu-Staßfurt. 28/2. 1906.

12i. S. 28350. **Magnesiasilicat,** Verfahren zur Herstellung von für die keramische Industrie sowie als Füllmittel für Farben u. dergl. geeignetem —. Erich v. Seemen. Badisch-Rheinfelden. 11/9. 1906.

12i. S. 28488. **Phosphormetalle,** Verfahren zur Herstellung von —. Gebrüder Seyboth, München. 29/9. 1906.

12o. C. 18174. **Tetrachlorkohlenstoff,** Verfahren zur Herstellung von —. Charles Combes, Paris. 22/11. 1904.

12o. R. 22560. **Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker,** Verfahren zur Herstellung einer —. Dr. Paul Rosenberg, Berlin. 22/1. 1906.

Klasse:

12q. F. 21900. **Aminoacetobrenzcatechin,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/11. 1905.

15k. G. 21152 u. 21922. **Katatypische Bilder,** Verfahren zur Herstellung — durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals. Neue Photographische Gesellschaft, Steglitz b. Berlin. 31/8. 1905.

21f. D. 17472. **Wolfram,** Verfahren zur Herstellung hohler im wesentlichen aus — bestehender Leuchtkörper. Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. 30/8. 1906.

22a. F. 21687. **Monoazofarbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders für die Herstellung blauroter Farblacke geeigneten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/4. 1906.

23c. S. 20243. **Ricinusöl,** Verfahren zur Herstellung einer klaren Mischung von — und Mineralöl. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 9/11. 1904.

39b. G. 22521. **Rohkautschuk,** Verfahren zum Reinigen von —. Bernhard Grätz, Berlin. 5/2. 1906.

40a. S. 20578. **Nickel-, Kupfer-, Kobalt- u. dgl. Stein,** Verfahren zum Verblasen von — zwecks Vorbereitung für nachfolgende Schmelzung. Dr. J. Savelsberg, Papenburg a. d. Ems. 20/1. 1905.

78c. Sch. 23820. **Sicherheitssprengstoffe,** Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Anm. Sch. 21780. Dr. G. Schultz, München u. Fritz Gehre, Pasing b. München. 27/2. 1905.

78c. Sch. 24268. **Explosivöl,** Verfahren zur Darstellung eines für Sprengzwecke oder zur Herstellung von Sprengstoffen geeigneten —. Dr. G. Schultz, München u. Fritz Gehre, Pasing b. München. 23/8. 1905.

78c. Sch. 25704. **Sprengstoffe,** Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Anm. Sch. 24268. Dr. G. Schultz, München u. Fritz Gehre, Pasing b. München. 22/5. 1906.

78c. W. 25913. **Sprengstoffe,** Verfahren zur Herstellung von —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges. Berlin. 23/6. 1906.

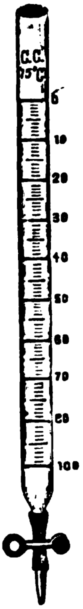
R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

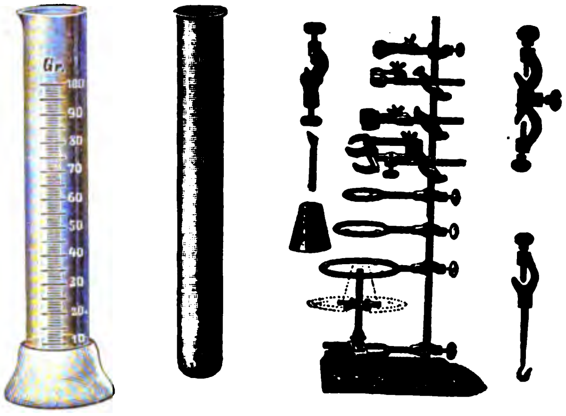
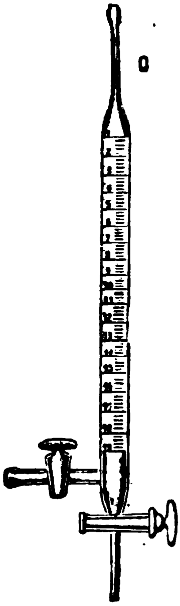
In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik

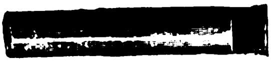
W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [133]

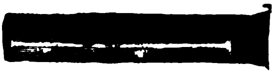
chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.



Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.
Hartgummifabrikation
für technische und chirurgische Zwecke.



Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866. [126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. **Weltausstellung Paris 1900** Grand Prix. **Weltausstellung St. Louis 1904:** Grand Price.

—— Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. ——

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 19. 8. Mai.

Apparate.

Th. Grzeschik, *Säureheber für Ballons*. Der Heber wird mittels eines Stopfens, durch welchen noch ein mit Hahn versehenes Rohr geht, in den Ballon eingesetzt. Der anzuwendende Heber ist ein sogenannter Giftheber mit je einem Hahn am Ausflußende und am Saugrohr. Das Füllen des Hebers erfolgt mit einer Gummipumpe bei geschlossenem Ausflußhahn; soll das Abhebern unterbrochen werden, so verhindert das Schließen aller drei Hähne das Entleeren des Hebers, wobei zugleich der Ballon fest verschlossen ist. Das Original enthält eine Zeichnung der Vorrichtung. (Chem.-Ztg. **31**. 359. 6/4.) FRANZ.

A. Villiers, *Über die genaue Regulierung von Temperaturen, welche wenig höher als die gewöhnliche sind*. Der Vf. bringt an seinem Temperaturregulator mit zwei Fll. (Ann. Chim. analyt. appl. **11**. 90; C. **1906**. I. 1685) eine Modifikation an, welche den Einfluß von äußeren Temperaturveränderungen ausschaltet. Das Original enthält Abbildungen des App. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 62—65. Februar.) FRANZ.

D. Dobrosserdow, *Über eine neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung*. Vf. nimmt 2 Probierröhrchen, von denen das weitere mit der Heizfl. zum Teil gefüllt ist. Das engere hängt in dem weiteren und taucht ziemlich tief in die Heizfl. ein. In das innere Rohr kommt ein dünnwandiges Glastrichterchen, auf dessen Hals das Quecksilbergefäß des Thermometers aufsitzt. In das Trichterchen gibt man eine geringe Menge der Substanz und erwärmt. Zuerst schmelzen am Boden liegende Teilchen, dann die um das Thermometergefäß befindlichen. Dieses ist der genaue Schmelzpunkt, den man abliest, indem man seitlich auf den Trichter sieht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 182. 1/4. Kasan. Anorg. Lab. der Univ.) BLOCH.

A. Wagner, *Wasserverteilungsapparat*. Der in H-Form aus Glasröhren gebaute App. gestattet, zwischen Kühlerabfluß und Wasserbadzufluß eingeschaltet, in bequemer Weise die Versorgung von Kühler u. Wasserbad durch einen Wasserhahn. Im Original ist die Anordnung der Vorrichtung durch Zeichnung wiedergegeben. Der App. ist von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Chausseestr. 3, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **31**. 374. 10/4. Graz.) FRANZ.

Erich Müller, *Eine praktische Form von Kohletiegeln zu pyroelektrischen Versuchen*. Der zuckerhutförmige Tiegel besteht aus 2 Hälften, die gut zueinander passend gearbeitet sind und in das zentrale Loch eines Kohleblocks eingepreßt werden können. Nach Beendigung eines Vers. lassen sich die beiden Hälften ohne Schwierigkeit trennen und die Reaktionsprodd. nötigenfalls mit einem Meißel ohne wesentliche Schädigung des Tiegels entfernen. Die Tiegel werden in verschiedenen Größen von Dr. ALBERT LESSING in Nürnberg geliefert. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 108. 22/3. [12/3.] Stuttgart.) SACKUR.

F. Twyman, *Verbesserungen am Hüfnerschen Spektralphotometer.* Das bekannte Hüfnersche Spektrophotometer wird dadurch in ein Polarimeter verwandelt, daß an Stelle des üblichen 60°-Prismas ein komplizierteres, jedoch aus einem Stück angefertigtes Prismensystem eingefügt ist. Der App., dessen Anordnungen durch mehrere Abbildungen erläutert werden, kann zur Messung der optischen Drehung für jede beliebige sichtbare Wellenlänge benutzt werden. (Philos. Magazine [6] **13**. 481—88.) Sackur.

H. Giran, *Über ein Präzisionskryoskop.* Bei genauen kryoskopischen Messungen ist es erforderlich, die Temperatur des Außenbades in unmittelbarer Nähe des zu bestimmenden Gefrierpunktes zu halten. Hierzu benutzt Raoult im Außenbade Äther, der mit beliebiger Geschwindigkeit verdampft werden kann. Mit Ä. kann man jedoch nur Temperaturen über 0° erzielen. Für tiefere Temperaturen, die ja meist in Betracht kommen, empfiehlt daher Vf. an Stelle des Ä. die Verwendung von *Chlormethyl*, mit dessen Hilfe man bis —22° herabgehen kann. Kontrollverss. in einem App., der 2,7 l Chlormethyl faßte, ergaben sehr befriedigende Resultate. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 290—94. 20/3.) Sackur.

C. Engler, *Einfacher Versuch zur Demonstration der gemischten Kohlenstaub- und Gasexplosionen.* Vf. beschreibt einen App., mit welchem die früher (Chem. Ind. **8**. 171; C. **85**. 718) erhaltenen Resultate von Verss. über die explosiven Luftgemische mit staubförmigen Stoffen demonstriert werden können. Ein Glaskolben von $^1/_4$—$^1/_2$ l Inhalt ist durch einen Stopfen verschlossen, welcher in der Mitte ein weiteres Rohr trägt, das mit einem Kölbchen, in dem sich Kohlenstaub befindet, durch einen Gummischlauch so verbunden ist, daß ein Ausfüllen des Kohlenstaubes möglich ist. Außerdem gehen durch den Stopfen zwei Leitungsdrähte, zwischen deren Enden ein Funken überspringen kann, u. zwei Röhren, welche die Kommunikation mit der Atmosphäre herstellen; eine derselben geht bis zum Boden des Gefäßes; durch diese schickt man mittels eines Gummigebläses einen kurzen Luftstoß zum Aufwirbeln des Kohlenstaubes. Ist nun der Explosionskolben mit Luft u. aufgewirbeltem Staub angefüllt, so ruft ein durchschlagender Funke keine Explosion hervor. Füllt man aber den Kolben mit einem für sich noch nicht explodierenden Gemisch von Luft und Methan oder Leuchtgas, dann erfolgt Explosion nach dem Einbringen u. Aufwirbeln von Kohlenstaub. Der App. ist im Original abgebildet. (Chem.-Ztg. **31**. 358—59. 6/4.) Franz.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Oliver Lodge, *Die Dichte des Äthers. 1. Teil.* Nimmt man an, daß die Atome aus Elektronen zusammengesetzt sind, so folgt z. B. für Platin, daß deren M. nur etwa den 10^{-10}. Teil des Raumes erfüllen, den das ganze Atom einnimmt. Bestehen die Elektronen aus Äther, so muß die D. des Äthers etwa 50000 mal so groß sein wie die D. des Pt. Die mathematischen Einzelheiten dieser Überschlagsrechnung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Philos. Magazine [6] **13**. 488—506. April.) Sackur.

Marie Smoluchowski, *Versuch einer kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 577 bis 602. — C. **1907**. I. 203.) W. A. Roth-Greifswald.

Hans Happel, *Über das Gesetz der korrespondierenden Grenzkurve, insbesondere über das Verhalten zweiatomiger Stoffe.* Die Grenzkurven der bisher untersuchten

Stoffe fallen nicht zusammen, liegen aber bei den meisten sehr nahe beieinander; nur der Ä., Eg. und Schwefelkohlenstoff fallen heraus. Der Vf. kehrt zu der von den ersten Forschern benutzten graphischen Methode zurück. Für Fluorbenzol, Chlorbenzol, Bzl., Ä., $SnCl_4$, Methylformiat, Äthylformiat, Methylacetat und CO_2 fallen die Kurven reduzierte Temperatur: reduzierter Druck fast zusammen; bei Propylacetat ergaben sich etwas größere Abweichungen. Für Stoffe, die miteinander korrespondieren, läßt sich also die Dampfspannkurve des einen aus der eines anderen auf Grund des Gesetzes der übereinstimmenden Grenzkurve angenähert berechnen, ausgenommen in dem Gebiet der sehr kleinen Drucke. Ganz das Gleiche gilt für die monatome Gruppe. Die Kurven für die zweiatomigen Stoffe fallen zwischen die der monatomen und der vielatomigen (CO, O_2, N_2, HCl); untereinander zeigen die Kurven nicht unerhebliche Abweichungen. Beim Wasserstoff ist eine sichere Berechnung durch die relative Unsicherheit der kritischen Daten erschwert.

$\frac{R\,T_{kr}}{p_{kr}\,v_{kr}}$ ist für die Körper der Fluorbenzolgruppe = 3,75, für die Körper der Argongruppe ca. 2,86, wenn man v_{kr} für Argon nach der verbesserten VAN DER WAALSschen Gleichung berechnet, 3,09, wenn man das Gesetz vom geraden Durchmesser der Rechnung zugrunde legt. Für CO, N_2, H_2 ergibt sich ein dazwischen liegender Wert von $\frac{R\,T_{kr}}{p_{kr}\,v_{kr}}$, nämlich 3,36.

Man darf nicht behaupten, daß sich die reduzierten Dampfdruckkurven der verschiedenen Substanzen nach der Größe des Mol.-Gew. und der Anzahl der Atome im Molekül anordnen. Daß sich überhaupt Abweichungen von dem Gesetz zeigen, ist vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie leicht verständlich. Die Kriterien, ob das Mol.-Gew. im fl. und im ideal gasf. Zustand gleich ist, haben zur Voraussetzung, daß die Bezugskörper selbst n. sind. Das ist aber bisher nur vom fl. Argon einigermaßen sicher. Aus den Betrachtungen von KAMERLINGH-ONNES läßt sich folgern, daß eine der EÖTVÖSschen Zahl gleiche Größe $\frac{d\,\gamma\,(m\,v)^{2/3}}{d\,T}$ eine universelle Funktion der reduzierten Temperatur sein muß. Es ist plausibel, daß diese Größe für zwei n. Glieder aus zwei verschiedenen Klassen (wie Argon und Ä.) verschieden groß ist. Man darf daher den für eine Klasse geltenden Wert nicht für die Berechnung des Mol.-Gew. eines Vertreters einer anderen Klasse benutzen. (Physikal. Ztschr. 8. 204—9. 1/4. [1/3.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Ladislas Złobicki, *Messungen der Oberflächenspannung nach der Methode kleiner Blasen.* Der Vf. arbeitet mit drei Glascapillaren von genau kreisrunder Öffnung; sie geben untereinander gutstimmende Werte; Genauigkeitsgrenze ± 0,01 mg/mm. Die Resultate sind von der Natur des benutzten Gases (Luft, CO_2 oder Leuchtgas) unabhängig. Wässerige Lsgg. von CO_2, NH_3 oder HCl haben trotz ihrer chemischen Verschiedenheit fast die Oberflächenspannung des reinen W. Untersucht werden kolloidale Lsgg. Die Temperaturgrenzen sind etwa 0—30°, die Konzentrationsgrenzen 0,1—2,0 g pro 100 ccm. In allen Fällen sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur rascher als in reinem W. Von den zahlreichen untersuchten Lsgg. werden die Resultate an Gelatine- und an Gummi arabicum-Lsgg. ausführlich mitgeteilt. Bei ersteren ist die Oberflächenspannung geringer, bei letzteren größer als für reines W. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist stets eine lineare. Ferner werden „Lsgg." von Au, Ag und Pt nach BREDIG untersucht, die dieselben Oberflächenspannungen und Temperaturkoeffizienten wie reines W. haben. Da dies auch für wirkliche Emulsionen (von Schmirgel-

pulver, alkoh. Lsg. von Mastix oder Gummigutt) der Fall ist, liegt der auch sonst schon gezogene Schluß nahe, daß auch die Metalllsgg. Emulsionen sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 497—506. Juli 1906. Lemberg. Phys. Inst. der K. K. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

T. Martin Lowry, *Der osmotische Druck vom Standpunkte der kinetischen Theorie.* Es sind schon eine ganze Reihe von Verss. gemacht worden, die VAN'T HOFFschen Gesetze, die für verd. Lsgg. erfahrungsgemäß streng gelten, auf kinetischer Grundlage zu deduzieren, doch noch niemals ist dies quantitativ geglückt. Der Vf. stellt sich, wie üblich, das Gleichgewicht zwischen Dampf und Fl. dynamisch vor, derart, daß im Zeitmoment gleich viel Flüssigkeitsmolekeln sich verflüchtigen, wie sich Dampfmolekeln kondensieren. Die Ggw. von nicht flüchtigem gel. Stoffe in der Oberfläche der Fl. verhindert nun, daß in der Lsg. so viele Molekeln verdampfen wie im reinen Lösungsmittel, da die Lösungsmittelmolekel beim Anprall an die gel. Molekeln der Oberfläche zurückprallen, anstatt daß sie verdampfen können. Da andererseits die Kondensation des Dampfes durch den gel. Stoff nicht beeinträchtigt wird, so muß der Dampfdruck über einer Lsg., p', kleiner sein als der Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels, und zwar wird $\frac{p'}{p} = \frac{N}{N+n}$ sein, wenn N die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, n die gel. Molekeln sind. Ganz dasselbe wie für die Grenze Flüssigkeit—Dampf gilt für eine semipermeable Membran zwischen Lsg. und Lösungsmittel. Da die gel. Molekeln sich an dem kinetischen Ausgleich nicht beteiligen, sondern ihrerseits wie kleine undurchlässige Wände den Austritt von Lösungsmittelmolekeln beeinträchtigen, so werden mehr Lösungsmittelmolekeln in die Lsg. hereintreten, als aus dieser herausgehen. Die Ursache des osmotischen Druckes ist also die kinetische Bewegung des Lösungsmittels und nicht des gel. Stoffes. Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist vom Vf. bereits im Jahre 1896 vorgetragen worden. (Philos. Magazine [6] **13**. 552—59. April.) SACKUR.

I. Traube, *Bemerkungen zu der Arbeit der Herren W. Travers und F. J. Usher: Über das Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen.* Die Verss. von TRAVERS und USHER (S. 4) sind nicht imstande, das Ergebnis von TRAUBE und TEICHNER (Ann. der Physik [4] **13**. 595; C. **1904**. I. 977), daß nämlich an der kritischen Temperatur noch Dichtedifferenzen vorhanden sind, zu widerlegen. Vf. hält daher an seiner Ansicht fest, daß die Temperatur, bei der der Meniscus verschwindet, nicht die wahre kritische Temperatur ist. Die Erklärung der Erscheinungen gelingt wohl am besten mit der Hypothese von BAKKER (Ztschr. f. physik. Ch. **49**. 609; C. **1904**. II. 1363). (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 475—78. 15/3. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Friedr. Kohlrausch, *Über den Temperaturgang des Leitvermögens einer Lösung.* Vf. stellt fest, daß er bereits im Jahre 1874 den Gang des Leitvermögens in Lsgg. mit der Temperatur einwurfsfrei angegeben hat. Die gegenteilige Behauptung von JONES, BINGHAM und MC MASTER (S. 321) ist daher irrig. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 630—31. 28/3. [März.] Marburg.) SACKUR.

A. Hantzsch und **Kenneth S. Caldwell**, *Über abnorm große Ionenbeweglichkeiten.* Nach DANNEEL (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 249; C. **1905**. I. 1455) erfährt jedes Ion eine scheinbare Beschleunigung, wenn in der Lsg. Moleküle sind, die ein gleiches Ion abzuspalten vermögen. Die Vff. sind zum selben Schluß gekommen, den sie experimentell und theoretisch ausbauen. *Pyridoniumjodid* leitet in Pyridin

besser als Alkalijodide, Alkaliformiate in Ameisensäure und Alkaliacetate in Eg. besser als Alkalihaloide. Die Differenz der Werte von Λ_{∞} bei 25° für 3 Salze des Pyridoniums und des Kaliums ist fast konstant, so daß auf fast den gleichen Dissoziationsgrad geschlossen werden darf. Umgekehrt wäre gerade zu erwarten, daß Kalium eine erheblich größere Beweglichkeit hat als das viel kompliziertere Pyridonium. Für die Lsgg. in Ameisensäure läßt sich kryoskopisch direkt nachweisen, daß die sehr viel schwächer leitenden Alkalihaloide ebenso stark dissoziiert sind wie die Formiate. Das Verhältnis der Beweglichkeiten ist also gegen W. umgekehrt. Ähnliche Abnormitäten lassen sich häufen. Das Pyridonium reagiert mit dem Pyridin in der Weise, daß das Ion PyH seinen Wasserstoff an ein benachbartes Molekül des Lösungsmittels abgibt, so daß der elektrisch geladene Wasserstoff des Pyridoniums, PyH, von einem Pyridinmolekül zum anderen transportiert wird. Die abnorm hohe Beweglichkeit ist also scheinbar, indem das leicht bewegliche Wasserstoffion auftritt. Auch beim W. muß man die Fähigkeit der beiden Ionen, mit dem Lösungsmittel chemisch zu reagieren, annehmen, wofür neue Stützen vorliegen (Auftreten des dem Ammonium analoge „Hydronium"). (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 575—84. 28/3.) W. A. Roth-Greifswald.

Otto Hahn, *Der Zerfall der radioaktiven Elemente.* Die Abhandlung enthält einen ausführlichen, für einen größeren Leserkreis bestimmten Bericht über den heutigen Stand der Radiumforschung. Besondere Berücksichtigung finden die Umwandlungsprodd. der radioaktiven Elemente, ihre einzelnen Umwandlungszeiten und die Eigenschaften ihrer Strahlungen. (Beihefte zur Med. Klinik 3. 33—64. Sep. vom Vf.) Sackur.

W. H. Bragg, *Der Einfluß der Geschwindigkeit der α-Partikeln auf das Absorptionsvermögen der Stoffe, durch welche sie hindurchgehen.* Bragg u. Kleeman hatten nachgewiesen (Philos. Magazine [6] 10. 318; C. 1905. II. 1013), daß die Absorption der α-Strahlen durch ein gegebenes Metallblättchen umso größer ist, je größer die Anfangsgeschwindigkeit der betreffenden α-Strahlen ist. Ein ähnliches Resultat hatten Kučera u. Mašek erhalten (Physikal. Ztschr. 7. 630; C. 1906. II. 1232), durch den Nachweis, daß das Absorptionsvermögen des Al für α-Strahlen um so kleiner wird, in je größerer Entfernung von der Strahlenquelle es sich befindet. Die von diesen Autoren gegebene Theorie kann vom Vf. jedoch nicht völlig bestätigt werden, da sie mit anderen Erfahrungen im Widerspruch steht. Zur weiteren Aufklärung der Erscheinungen werden folgende neuen Verss. angestellt: Zunächst wurden Al-Blättchen in verschiedener Entfernung von der Strahlenquelle, *Radium C*, aufgestellt und die Ionisation nach der üblichen Methode bestimmt. Es zeigte sich keine merkliche Abhängigkeit der Absorption von der Entfernung. Dagegen wurde diese konstatiert bei Verwendung von Gold an Stelle des Al. Läßt man die Strahlen durch Schichten von Al u. Sn nacheinander gehen, so ist die Absorption von der Reihenfolge abhängig, und zwar ist sie größer, wenn das Sn vor dem Al ist. Bei Au und Al ist der Effekt noch deutlicher. Hieraus kann gefolgert werden, daß das Absorptionsvermögen eines Metalles für α-Strahlen mit deren Geschwindigkeit wächst, und zwar umso mehr, je größer das Atomgewicht des Metalles ist. Diese Veränderlichkeit des Absorptionsvermögens beläuft sich auf einige Prozente; sie ist daher nur mit exakten Methoden nachweisbar. Das vom Vf. aufgestellte Gesetz von der Proportionalität zwischen Absorptionsvermögen und der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht gilt daher nur angenähert, und zwar für eine mittlere Geschwindigkeit der α-Strahlen. (Philos. Magazine [6] 13. 507—16. April.) Sackur.

T. S. Patterson u. David Thomson, *Über das Drehungsvermögen in Lösungen.*

PATTERSON hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4090; C. **1906**. I. 307) WALDENs Molekulargewichtsmessungen an sehr konz. Lsgg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 345; C. **1905**. I. 793) kritisiert. Die Antwort WALDENs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 658; C. **1906**. I. 1079) entkräftet die Einwände nicht. Was die an konz. Lsgg. gewonnenen Werte bedeuten, wissen wir zurzeit nicht. WALDENs Deutungen des Versuchsmaterials sind willkürlich, wie im einzelnen gezeigt wird. Behufs Erklärung des veränderten Drehungsvermögens in konz. Lsgg. setzt WALDEN Vereinigung von Lösungsmittel u. gel. Stoff voraus, während seine Molekulargewichtsbestst., wenigstens nach seiner Ansicht, beweisen, daß keine derartige Verb. eingetreten ist; in verd. Lsgg. wird die Annahme einer Komplexbildung verworfen, wo sie theoretisch wahrscheinlicher und optisch vielleicht nachzuweisen ist, osmotisch nicht.

Die Vff. prüfen einige Daten WALDENs nach, z. B. die Mol.-Geww. von Äthyltartrat (M = 206) Acetyläpfelsäuredimethylester (M = 204) in Methylalkohol und in Aceton (ebullioskopisch mit 100 ccm Lsg.; Heizung elektrisch). Die Substanzen verhalten sich absolut n., während WALDEN sehr hohe Werte für das Mol.-Gew. in unendlich verd. Lsgg. extrapoliert hatte. Daß hier zwischen Drehung u. Mol.-Gew. keine Beziehung besteht, zeigt folgende Zusammenstellung:

Äthyltartrat.			
verd. Lsg. in	Bzl.	Methylalkohol	Aceton
M (ebullioskopisch) . .	n.	n.	n.
$[\alpha]_D$	+6,1°	+11,5°	+11,6°
Acetyläpfelsäuredimethylester (M = 204).			
M (ebullioskopisch) . .	193	208	190
$[\alpha]_D$	—32,5°	—24,7°	—22,2°.

Um die Beziehungen zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehungsvermögen zu prüfen, wird der *Acetyläpfelsäuredimethylester* für sich und in 4 und 10%ig. Lsgg. in Bzl., Chlf. und Methylalkohol auf Rotation und D. genau untersucht, und zwar in homogenem Zustand zwischen 13° und 133°. Gefunden wird $[\alpha]_D^{20}$ zu —22,8°. In allen Fällen steigt das (absolute) Drehungsvermögen des Esters mit steigender Temperatur, und zwar ist der Temperaturkoeffizient dem Werte der Drehung bei 20° angenähert proportional, so daß sich die Werte für die verschiedenen Lösungsmittel mit steigender Temperatur einander nähern. Der reine Ester und die Lsg. in Methylalkohol haben etwa die gleiche Drehung und auch den gleichen Temperaturkoeffizienten. Die Reihenfolge der Lösungsmittel für die Rotation ist Chlf. ⟶ Methylalkohol ⟶ Bzl., für das molekulare Lösungsvolumen Methylalkohol ⟶ Chlf. ⟶ Bzl. Eine Beziehung zwischen beiden Größen ist nur in äußerst verd. Lsgg. zu erwarten. Der Gang des molekularen Lösungsvolumens mit der Konzentration läßt das auch in diesem Fall voraussehen.

Die Vff. wollen eine eventuelle Existenz einer Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. Drehungsvermögen nicht leugnen, insofern als die Ggw. instabiler Verbb. von Gel. und Lösungsmittel auf die Drehung Einfluß hat, aber bisher hat WALDEN den Zusammenhang noch nicht bewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1243—59. 13/4. [18/2.] Glasgow. Univ.-Lab.) W. R. ROTH-Greifswald.

John P. Dalton, *Über die Veränderung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur und Dichte.* Aus der VAN DER WAALSschen Gleichung ergibt sich für die Differenz der spezifischen Wärmen die Gleichung:

$$\frac{C_p - C_v}{R} = \frac{R\,T}{R\,T - \frac{2a}{v^2}(v-b)^2}\,.$$

Da C_v vom Volumen nahezu unabhängig ist, so folgt für C_p, daß es bei großem v und hohem T unabhängig vom Volumen ist; mit sinkendem T wächst es und erreicht unterhalb der kritischen Temperatur ein Maximum für ein Vol., das gleich dem kritischen ist. Diese Folgerungen werden für *Äther*, *Luft* u. *Kohlendioxyd* bestätigt, für die die Werte C_v u. C_p aus dem vorhandenen Zahlenmaterial berechnet werden. Zur Berechnung dienen die Gleichungen:

$$C_p - C_v = \frac{-T\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v^2}{\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_T} \quad \text{und:} \quad C_v = \frac{T\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v^2}{\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T - \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_\eta}.$$

Für Äther werden auch die Quotienten $\frac{C_p}{C_v}$ tabellarisch mitgeteilt. Bei konstantem Volumen sinkt $\frac{C_p}{C_v}$ mit steigender Temperatur. (Philos. Magazine [6] **13**. 525—35. April. [Febr.] Dundee. Univ. Coll.) SACKUR.

John P. Dalton, *Über die spezifische Wärme von gesättigten Dämpfen.* Die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe vieler Stoffe wechselt bei einer bestimmten Temperatur ihr Vorzeichen. Aus einer bekannten thermodynamischen Formel kann mit Hilfe der reduzierten Zustandsgleichung und der Annahme, daß C_v konstant ist, berechnet werden, daß es einen solchen Inversionspunkt nicht gibt, wenn $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ für großes Volumen $> 1{,}202$ ist. Diese Stoffe — das sind die ein- und zweiatomigen Gase — haben stets eine negative spezifische Wärme ihrer gesättigten Dämpfe. Alle Stoffe, deren $\gamma < 1{,}202$ ist, müssen dagegen 2 Inversionspunkte besitzen.

Die reduzierten Zustandsgrößen normaler Dämpfe kann man den bekannten Messungen YOUNGs am Isopentan entnehmen. Mit ihrer Hilfe kann man einen ersten Inversionspunkt für *Aceton-*, *Chloroform-* und *Benzol*dampf in ungefährer Übereinstimmung mit den Messungen von WIEDEMANN u. MÜLLER berechnen. Die Annahme NATHANSONs (Ztschr. f. physik. Ch. **17**. 267; C. **95**. II. 335), daß die Inversionspunkte der spez. Wärme aller gesättigten Dämpfe bei korrespondierenden Temperaturen liegen, ist zu verwerfen. (Philos. Magazine [6] **13**. 536—42. April. [Febr.] Dundee. Univ. College.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.* VI. Teil. *Lösungswärmen.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 683; C. **1906**. II. 483.) Die bekannten Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten werden rekapituliert. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Lösungswärmen (gesättigte, wss. Lsgg. von Silbersalzen, $KClO_4$ und o-Nitrobenzoesäure) zeigt, daß $\frac{A}{A\infty}$ das wirkliche Maß für den Dissoziationsgrad ist. Starke Elektrolyte in nichtwässerigen Lsgg. sind auf den Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bislang noch nicht untersucht, weder qualitativ (Satz von LE CHATELIER), noch quantitativ (Formeln von VAN'T HOFF und VAN LAAR). Der Vf. bestimmt die „totale" oder „integrale" Lösungswärme (1 Mol. Salz wird in der zur B. einer gesättigten Lsg. ausreichenden Menge Lösungsmittel gel.), teilweise auch die „erste" Lösungswärme, die zur Prüfung des LE CHATELIERschen Satzes ausreicht.

In W. werden untersucht: KBr u. Tetramethylammoniumjodid, in W., Methyl-

alkohol, A., Aceton, Salicylaldehyd, Acetonitril, Propionitril u. Nitromethan folgende Körper: *Tetraäthylammoniumjodid*, *Tetrapropylammoniumjodid* und KJ. Für die Lösungsmittel u. die Lsgg. werden die spezifischen Wärmen bei ca. 18° bestimmt. Als Calorimeter dient ein WEINHOLDscher Vakuumzylinder mit vierfacher Wand. 100 ccm Fl. werden verwandt, die mittels eines Schraubenrührers durchgemischt werden. Zur Best. der spezifischen Wärme dient Zn (c_{18} = 0,0915), das auf 100° erhitzt wird (Temperaturerhöhung 1—2°). Die Lsgg. sind so verd., daß ihre spezifischen Wärmen gleich der einer gleichen Gewichtsmenge Lösungsmittel sind:

Methylalkohol	c_{19} = 0,603	Acetonitril	c_{18} = 0,518
A.	c_{19} = 0,577	Propionitril	c_{18} = 0,505
Aceton	c_{19} = 0,515	Nitromethan	c_{17} = 0,412
Salicylaldehyd	c_{18} = 0,382	Nitrobenzol	c_{20} = 0,386.
Formamid	c_{19} = 0,551		

Mit KBr und KJ in W. werden Zahlen erhalten, die mit den von THOMSEN angegebenen gut übereinstimmen. In Aceton gibt KJ beim Lösen eine Temperaturerhöhung (ca. 4000 Cal. pro Mol.), Tetrapropylammoniumjodid eine Erniedrigung (ca. 3000 Cal. pro Mol.); ähnliches gilt für Acetonitril. Sonst werden stets Erniedrigungen beobachtet.

Die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit hat der Vf. früher ermittelt (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 683; C. **1906**. II. 483). Der Satz von LE CHATELIER gilt für alle untersuchten Fälle. Die Lösungswärmen sind um so kleiner, je komplexer das Kation NR_4 wird, dem Salz mit der größeren Lösungswärme kommt auch der größere Temperaturkoeffizient zu. Ebenso weist das Lösungsmittel mit der größeren Lösungswärme auch den größeren Temperaturkoeffizienten auf.

Die konzentriertesten untersuchten Lsgg. sind meist fast gesättigt. Für Tetraäthyl- u. Tetrapropylammoniumjodid werden nochmals die Löslichkeiten in Methylalkohol, Aceton, Propionitril, Acetonitril und Nitromethan bei 25 u. 0°, sowie das Leitvermögen bestimmt. Dabei werden dieselben Präparate wie bei den thermischen Messungen benutzt, um sicher vergleichbares Material zu haben. Manche Lösungsmittel und Lsgg. sind erheblichen Änderungen unterworfen. Unter Konzentration wird die Anzahl Mol. in 100 ccm des Lösungsmittels verstanden. Die Lösungswärme wird nach VAN'T HOFF und nach VAN LAAR berechnet:

Gel. Substanz	Lösungsmittel	Lösungswärmen in kg-Cal.		
		gef.	ber. nach	
			VAN'T HOFF	VAN LAAR
$N(C_2H_5)_4J$	Methylalkohol	—8,507	—9,210	—8.761
$N(C_3H_7)_4J$	Aceton	—2,938	—2,937	—2,937
$N(C_2H_5)_4J$	Acetonitril	—4,286	—4,220	—4,081
$N(C_2H_5)_4J$	Propionitril	—4,825	—4,939	—4,726
$N(C_3H_7)_4J$	—	—3,593	—3,634	—3,611
$N(C_2H_5)_4J$	Nitromethan	—4,530	—4,167	—4,103

Wie bei $KClO_4$ in W. sind die nach VAN LAARs einfacher Gleichung sich ergebenden Werte etwas kleiner als die nach der VAN'T HOFFschen Gleichung berechneten. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ist meist vorzüglich. Die geringe Abweichung bei Tetraäthylammoniumjodid in Methylalkohol rührt daher, daß in der Lsg. polymere Moleküle existieren. Also gelten auch für nichtwässerige Lsgg. von Elektrolyten die Grundgleichungen:

$$PV = iRT; \quad i = 1 + (n-1)\alpha; \quad \alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 58. 479—511. 15/3. 1907. [26/10. 1906.] Riga. Phys.-chem. Inst. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. **Magri**, *Untersuchungen über anorganische Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen. Versuchsanordnung.* Das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels hängt von seiner DEK. (NERNST u. J. J. THOMSON) ab u. von seiner Kohäsion (WALDEN und CENTNERSZWER). Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Viscosität ist noch sehr wenig klar; ebenso derjenige zwischen DEK. u. Kohäsion. Die vorliegenden Daten sind oft nicht vergleichbar und für nicht-wss. Legg. außerdem sehr spärlich.

Um wirklich vergleichbare Werte zu erhalten, will der Vf. folgende Konstanten gleichzeitig und mit derselben Flüssigkeitsmenge bestimmen: Oberflächenspannung, DEK., innere Reibung, elektrisches Leitvermögen, D., Mol.-Gew. der gel. Substanzen, Prodd. der Elektrolyse der gel. Substanzen. Dazu benutzt der Vf. einen sehr komplizierten App. In einem doppelten DEWARschen Gefäß hängt ein zylindrisches Gefäß von ca. 200 ccm, das einen eingeschliffenen Deckel mit vielen eingeschmolzenen Glasröhren trägt, an denen die Meßapparate u. der Rührer befestigt sind, und welche den Austritt der verdampfenden Fl. gestatten. Die Fl. kann in ein anderes Gefäß mit 2 Elektroden übertreten. Jede Elektrode ist mit einer Glasglocke überfangen, um die bei der Elektrolyse entstehenden Gase aufzufangen. Auf die Einrichtungen zum Kondensieren und Temperieren der Gase kann nicht eingegangen werden; vielmehr sei auf die Beschreibung im Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 171—78. 3/2. Pisa. Phys. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Ugo Grassi, *Leitvermögen von luftfreiem Wasser bei Gegenwart der Emanationen des Radiums.* Daß die Emanationen des Ra das elektrische Leitvermögen des W. vermehren, hat der Vf. früher gezeigt (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 281; C. 1905. II. 1151). Der Vf. destilliert sein W. im Vakuum u. benutzt Gefäße aus swl. Glase. Das eingeführte W. ist vorher einmal mit $H_2SO_4 + KMnO_4$, einmal mit $Ba(OH)_2$ destilliert u. durch Ausfrieren gereinigt. Die Leitfähigkeit wird mit Gleichstrom gemessen; schließlich wird gefunden $0{,}153 \times 10^{-6}$ bei 25°, ein Wert, der nach 3 Tagen auf 0,160 ansteigt. Zwischen W. u. $RaBr_2$ (2 mg, die 3 Monate in einem zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt waren) ist eine Schicht molekulares Ag eingeschoben, um eventuell mitgerissenes Br abzuhalten. Das Röhrchen mit $RaBr_2$ wird im zugeschmolzenen App. geöffnet. Dieses Mal wird kein Ansteigen des Leitvermögens beobachtet. Ein besonderer Vers. zeigt, daß das Präparat noch stark aktive Gase emaniert. Der Vf. will untersuchen, wie die Emanation das Leitvermögen von noch schlechteren Leitern, wie Acetylen in Aceton, beeinflußt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 179—83. 3/2. Florenz. Lab. di Fis. del R. Ist. di studi sup.) W. A. ROTH-Greifswald.

Max Reinganum, *Die Temperaturstrahlung des Joddampfes. Bemerkung zur Arbeit des Herrn Fredenhagen* (cf. S. 1239). Die Schicht Joddampf in dem Vers. von FREDENHAGEN muß angenähert alle Wellenlängen emittieren, da Joddampf bei hoher Temperatur merklich alle Wellenlängen absorbiert. Ob ein Vers. mit

dünner Schicht in dem Sinne von FREDENHAGEN verläuft, erscheint nach Vorverss., die sich in der Literatur finden, zweifelhaft. Der Vf. steht der Theorie von FREDENHAGEN skeptisch gegenüber. Interessant sind die Angaben, daß bei Sublimation und Verdichtung des Jods das Bandenspektrum verstärkt erscheint. Das spricht dafür, daß die Ursache der Emission des Bandenspektrums des Jods in den dauernd erfolgenden Assoziationen zu suchen ist. (Physikal. Ztschr. 8. 182—83. 15/3. [8/2.] Freiburg i/Br.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Beckmann, *Neue Versuche über die Molekulargröße des Jods und die ebullioskopische Bestimmung relativ flüchtiger Stoffe.* Im Anschluß an seine früheren Arbeiten (Vf., Ztschr. f. physik. Ch. 5. 76; C. **90**. I. 516; Vf. und STOCK, Ztschr. f. physik. Ch. **17**. 107; C. **95**. II. 145) über das Mol.-Gew. des Jods in Lsg. teilt Vf. zunächst einige gemeinsam mit **F. Kirchhoff** ausgeführte kryoskopische Bestst. in *Benzophenol* (Färbung der Lsg. rotviolett), in *Benzil* (Färbung rot) und in *Thymol* (Färbung rotbraun) mit, welche sämtlich das Mol.-Gew. J_2 = 254 bestätigten.

Eine Wiederaufnahme der früheren ebullioskopischen Unterss. war deshalb geboten, weil die Best. des Korrektionsfaktors α, welcher der Flüchtigkeit des Jods Rechnung trägt und das Verhältnis der Jodkonzentration in Dampf zu der in Lsg. darstellt, bisher nicht über alle Kritik erhaben war. Früher gelegentlich verwendete Lösungsmittel, wie Aceton, Eg., Methyl- u. Äthylalkohol, mußten wegen chemischer Einw. des Jods ausgeschlossen bleiben. Auch ergaben Verss. gemeinsam mit **G. Lockemann** die weitgehende Abhängigkeit des Wertes von α von der Art des Abdestillierens, sowie von der Form des Destillationsgefäßes. Gemeinsam mit **D. Eremie-Popa** stellte Vf. fest, daß die Werte von α nicht allzu sehr voneinander abweichen, wenn einmal direkt, das andere Mal mit strömendem Dampf geheizt wird. Zu diesen Verss. wurde der früher (Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 145; C. **1902**. I. 965) beschriebene Dampfstromapp. zum Abdestillieren eingerichtet, sowie auch aus einem besonders konstruierten App. destilliert, der sich sowohl direkt, als auch mit strömendem Dampf heizen läßt. (Abbildungen siehe im Original.)

Da jedoch hier eine Verringerung des Jodgehalts der Dämpfe durch Entmischung stattfinden konnte, wie Vf. an einer 2%ig. Jodlsg. in Essigester in augenfälliger Weise durch fraktionierte Kondensation zeigt, und da ferner das Abdestillieren umgangen werden sollte, so konstruierte er gemeinsam mit **O. Liesche** einen im Original abgebildeten App., der durch tunlichsten Wärmeschutz und Rückflußkühlung genauere Bestst. von α ermöglichen sollte. Es ergab sich, daß die Werte von α mit steigender Temperatur der Heizflüssigkeit ebenfalls zunahmen. Doch blieben die Werte selbst bei starker Änderung der Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen fast konstant.

Bei der Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung der Lösungsmittel und der ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes des Jods wurde durch Verwendung des Apparates für direktes Heizen mit Glassiedemantel (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 224; C. **91**. II. 410) die Außentemperatur konstant und möglichst nahe am Kp. erhalten, da beim Heizen mit strömendem Dampf leicht zu niedrige Konstanten erzielt werden (Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 137; C. **1905**. II. 1150). Die gemeinsam mit **W. Gabel** ausgeführten Bestimmungen von α und des Molekulargewichtes von Jod in CCl_4 und in Chlf. (Färbung der Lsgg. rotviolett), in Essigester und in Methylal (Färbung der Lsgg. braun), sowie in Bzl. (Färbung der Lsg. rot) bestätigten sämtlich das Mol.-Gew. J_2 = 254. Bei Bzl., Essigester und Methylal, welche Jod reichlich lösen, wurde α konstant gefunden, bei CCl_4 u. Chlf., worin Jod weniger löslich ist, nahmen die Werte mit steigender Konzentration etwas ab. Eine Abhängigkeit der Konstanz von α von der Farbe

der Jodlsg. konnte nicht festgestellt werden. — Der obige App. zur Best. von α erscheint weitgehender Anwendung für die Unters. der Mitverflüchtigung gelöster Stoffe fähig. (Z. f. physik. Ch. **58**. 543—59. 28/3. 1907. [26/12. 1906.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

F. Repiton, *Über einen Fall der Bildung von Chlorstickstoff.* Beim Veraschen kupferhaltiger Substanzen wurde nach Auslaugen des Rückstandes mit Salzsäure und W. zur Prüfung auf Cu etwas NH_3 in den benutzten Tontiegel gegeben und dieser nach Abtropfen des NH_3 wieder zum Trocknen in die Muffel gestellt; es trat eine heftige Explosion, offenbar infolge B. von NCl_3, ein. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 96—97. 15/3.) DITTRICH.

F. Emich, *Die hydrolytische Spaltung des Kochsalzes als Vorlesungsversuch* zeigt Vf., indem er in einen gelbglühenden Pt-Tiegel (t = ca. 1100°) erst eine kleine Messerspitze voll Kochsalz und hierauf etwa 1 ccm W. bringt. Nach etwa 1 Minute reagiert das W. in einer schwachen Lackmuslsg. sauer u. das nach dem Herausgießen des W. zurückbleibende Salz alkalisch. NaCl wird auch schon alkalisch, wenn man es auf einem Pt-Blech erhitzt u. von der wasserhaltigen Bunsenflamme umspülen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1482—83. 13/4. 15/3. Graz. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chem.) LEIMBACH.

W. Spring, *Über die Veränderungen, die einige Phosphate infolge einer Pressung oder einer mechanischen Deformation erleiden.* Vf. verweist auf seine Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1903**. 1066; C. **1904**. I. 776 und frühere) über die Veränderung gewisser Körper infolge starken Druckes, aus denen zu schließen war, daß sich in passend gewählten, zusammengesetzten Körpern bei mechanischer Deformation wirkliche chemische Rkk. vollziehen. In der Tat zers. sich das saure Li-Sulfat, wenn man es mechanisch in Fluß bringt, in H_2SO_4, die abfließt, u. in neutrales Salz, während man nach den Beziehungen der Dichte der Körper die umgekehrte Rk. erwarten sollte, da das Molekularvolumen von $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ größer ist als das von $2LiHSO_4$. Dasselbe hat Vf. für einige Sulfathydrate des Na konstatieren können und sucht jetzt an weiteren Beispielen zu erkennen, daß man es mit einer allgemein gültigen Erscheinung zu tun hat.

Primäres Ca-Phosphat wird erhalten beim Auflösen von reinem Kalk in der nötigen Menge Phosphorsäure. Die Lösung verdampft man im Vakuum zur Trockne, wäscht die Krystalle mit Ä. und wenig A. u. erhält so ein weißes, sich nicht verflüssigendes Pulver der Zus. $Ca(H_2PO_4)_2, H_2O$, völlig l. in W. Bei hohem Druck spielt sich folgende Rk. ab: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O$. Daß die Rk. in der Tat bei der B. von $CaHPO_4$ stehen bleibt, ergab sich aus einem Druckversuch mit $CaHPO_4 \cdot 3H_2O$, das hierbei zwar einen Teil seines W., schließlich 1 Molekül, verlor, sonst aber unverändert blieb. Bemerkenswert ist, daß sich die Veränderung gemäß obiger Gleichung, wie sie sich in dem Mengenverhältnis der unl. Bestandteile kundgab, in den Teilen der Masse, die aus dem Druckgefäß herausgeflossen war, 21,3 mal stärker zeigten als in den Teilen, die nicht geflossen waren.

Im Anschluß daran untersucht Vf., wie sich das in den Ca-Phosphatfabriken als *Superphosphat* erzeugte Material verhält, dem die Formel $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ zugeschrieben ist, und kommt zu dem Ergebnis, daß die hier vereinigten Salze, solange sie noch getrennt sind, kein oder fast kein W. verlieren, dagegen einen Wasserverlust von 12,03%, d. i. von mehr als der Hälfte ihres gesamten W., erleiden, wenn sie, miteinander vermischt, einem starken Druck ausgesetzt werden. Vf. hält es für richtig, die Ursache des Rückganges nicht in einer

doppelten Umsetzung der Mischungskomponenten zu suchen, sondern vielmehr in dem Auftreten einer molekularen Verb. von $Ca(H_2PO_4)_2$ mit $CaSO_4$, die unl. in W. ist, und deren B. von einer Wasserelimination begleitet ist. Eine Stütze für diese Ansicht, daß sich molekulare Verbb. des Ca-Phosphats bilden, sieht Vf. im Verhalten einer *Mischung von* $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, die je inniger, um so flüssiger wird. Das W. der Mischung wird auch nie als Krystallwasser gebunden, sondern von 40,45% nach der Theorie gegenwärtigem H_2O verdunsten 23,25%, also wieder mehr wie die Hälfte, beim Stehen an der Luft.

Primäres Natriumphosphat, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$. B. aus sekundärem Phosphat und Phosphorsäure. Bei Druck erfolgte auch hier eine Änderung der Zus. In den Teilen, die aus dem durch den hohen Druck gesprengten App. herausflossen, wurden 26,14% W., in den zurückbleibenden 25,32% W. statt 26,09% gefunden. Bei einer Mischung der Formel $NaH_2PO_4 \cdot H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, die man starkem Druck aussetzte, enthielt die in dem Druckapp. zurückbleibende M. 40,08% W., der herausgedrückte Teil 41,44%, so daß eine Veränderung der Zus. erwiesen scheint. Zugunsten einer Verb. des Phosphats mit dem Sulfat spricht dann noch das Verhalten einer Mischung: $NaHSO_4 \cdot H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Sie löst sich zu einer klaren Fl. auf, die sich nach einiger Zeit in 2 Schichten teilt, eine mikrokrystallinische weiße M. und eine mit diesem Salz gesättigte Lsg.

Primäres Lithiumphosphat, LiH_2PO_4. B. Beim Schmelzen von neutralem Li-Phosphat und Phosphorsäure in berechneten Mengen. Bei starkem Druck zers. es sich zu einigen Hundertsteln nach folgender Gleichung:

$$3LiH_2PO_4 = Li_3PO_4 + 2H_3PO_4.$$

Die Unters. einer Mischung $LiH_2PO_4 + Li_2SO_4$ führte zu keinem brauchbaren Ergebnis, beim Zusammenreiben von $2\,LiHSO_4$ *mit* Li_3PO_4 aber spielte sich folgende Rk. ab: $2LiHSO_4 + Li_3PO_4 = LiH_2PO_4 + 2Li_2SO_4$. LiH_2PO_4 und Li_2SO_4 bildeten wahrscheinlich dann eine in W. l. molekulare Verb. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 91—103; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **23**. 229—46. März. [Febr.] Lüttich. Inst. de Chim. générale de l'Univ.) LEIMBACH.

F. Foerster u. **Hans Jacoby**, *Über die Bildung von Kalkstickstoff.* Die Abhandlung von BREDIG (S. 1095) veranlaßt die Vff. zu einer vorläufigen Mitteilung ihrer bisherigen Ergebnisse. Nach den Patenten von FRANK u. CARO nimmt technisches CaC_2, das also etwas Ca enthält, oberhalb 1000° Stickstoff auf. Nach POLZENIUS wird die Bindungstemperatur durch den Zusatz von $CaCl_2$ erniedrigt, und nach MOISSAN wirkt N auf ganz reines CaC_2 gar nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 501.) Versuche von CARLSON, die im Dresdener Laboratorium ausgeführt wurden (S. 429), zeigen, daß ebenso wie $CaCl_2$ auch *Flußspat* die Aufnahme von N seitens des Carbids schon bei tieferen Temperaturen ermöglicht, allerdings nicht schon bei 800°, sondern erst bei 900°. Dafür bietet CaF_2 den Vorteil, daß es nicht hygroskopisch ist. Genauere Versuche über die Dynamik der *Calciumcyanamid*bildung wurden von den Vff. angestellt. Reiner Stickstoff wurde über das Reaktionsgemisch geleitet, das in einem Porzellanschiffchen im HERAEUSschen Ofen erhitzt wurde. Der Fortschritt der Rk. wurde durch die Analyse des Schiffcheninhaltes nach bestimmten Zeiten nach der KJELDAHLschen Methode bestimmt. Das verwendete CaC_2 enthielt etwa 10% $Ca(OH)_2$. Die Ergebnisse sind denen von BREDIG analog, soweit sie mit ihnen vergleichbar sind. Bei Ggw. von $CaCl_2$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei 800° beträchtlich, und zwar steigt sie mit wachsendem $CaCl_2$-Gehalt erst stark, dann wenig. Bei Ggw. von CaF_2 ist die Bindungsgeschwindigkeit bei 800° merklich, aber klein, bei 900° viel größer. Doch wirkt steigender CaF_2-Gehalt nur bis zu einem Maximum günstig, das bei

höherer Temperatur bei geringerem %-Gehalt an CaF_2 liegt. Möglicherweise ist die reaktionsfördernde Wrkg. aller Zusätze darauf zurückzuführen, daß sie den F. des CaC_2 erniedrigen und daher die B. von Deckschichten seitens des Reaktionsprod. verhindern. Die meisten Versuche wurden bei einem N-Druck von 132 mm H_2O ausgeführt. Druckerhöhung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 101—7. 22/3. [8/3.] Lab. f. Elektrochemie u. Phys.-Chem. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

J. Matuschek, *Experimenteller Nachweis der Bedingungen für die quantitative äquimolekulare Umsetzung von Chlorbarium und Natriumnitrit in Wasser und die Gewinnung des Bariumnitrits daraus.* WITT u. LUDWIG hatten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4384; C. **1904**. I. 429) einen Überschuß von $NaNO_2$ und Siedehitze angewendet, um glatt $Ba(NO_2)_2$ zu erhalten. Bei diesem Verf. wirkt das $Ba(NO_2)_2$ über 40° auf das NaCl aussalzend ein, namentlich bei den angewendeten Wassermengen. Der Vf. zeigt, daß schon beim Verreiben von trockenem $NaNO_2$ und $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $Ba(NO_2)_2 + 1H_2O$ entsteht. Aus der Diskussion der in Betracht kommenden Löslichkeiten folgt, daß man weniger W. verwenden muß als WITT u. LUDWIG. Aus 200 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 113,58 g $NaNO_2$ und 60 g W. bei 100° erhält der Vf. nach dem Absaugen und Waschen in der Hitze und nach dem Trocknen 81 g reines Bariumnitrit; in Mutterlauge und Waschwasser sind 83 g enthalten, ein anderes Mal bei besserer Heizung 100 g, bezw. im Rückstand 56 g. Wird der ganze Vers. (in einem weiten, verkorkten Reagensglas mit Filterplatte, das unten in ein hochgeführtes u. umgebogenes Glasrohr endet) streng bei 100° durchgeführt, so steigt die direkte Ausbeute auf 163 g, die aus der Mutterlauge sinkt auf 22 g, so daß direkt 80,5% der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute wird bei Verwendung von etwas weniger W. noch besser werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 990—96. 23/3. [25/2.] Wien. Lab. f. allgem. Experimentalchemie. K. K. Techn. Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Olie jr., *Über das grüne Chromchloriddekahydrat.* Erste Mitteilung. Da nach einer Angabe von GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 106; C. **85**. 165) das Dekahydrat schon bei etwa +7° schmelzen sollte, hatte Vf. in einer früheren Arbeit (Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 29; C. **1906**. II. 1755) auf dasselbe keine Rücksicht genommen. Eine Mitteilung von WERNER u. GUBSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1823; C. **1906**. II. 208) veranlaßt Vf. zu einer Nachprüfung.

I. Bereitung. Eigenschaften. Die Darst. des Dekahydrats geschah nach WERNER und GODEFROY. Es läßt sich auch durch Zusammenreiben der theoretischen Menge W. mit grünem Hexahydrat darstellen. Nach der krystallographischen Unters. von **F. M. Jaeger** bildet das Dekahydrat grüne, trikline, plattenförmige Krystalle, die im konvergenten Licht am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse und im Gegensatz zum Hexahydrat starken Dichroismus (dunkelblaßgrün, resp. fast farblos bis blaßgrünlichgelb) zeigen.

II. Thermische Daten. Die beträchtliche Wärmeentw., welche beim Zusammenreiben des Hexahydrats mit der zum Dekahydrat erforderlichen Menge W. entsteht, ist offenbar der Hydratationswärme gleich. Die Lösungswärme des Dekahydrats in konz. Lsg. ist ziemlich stark negativ. Die von RECOURA gemessene Wärmetönung stellt nicht die Lösungswärme des Hexahydrats, sondern die Summe der Hydratations- u. Lösungswärme des Dekahydrats dar. Der von HIGLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 613; C. **1904**. II. 502) gezogene Schluß, daß die Verdopplung der Mol. W. im komplexen Chromion keine erhebliche Änderung dieses Radikals zur Folge habe, da die Lösungswärme der beiden Hydrate fast Null sei, ist daher hinfällig. Da die Lösungswärme in hohem Grade von Temperatur u. Konzentration abhänge, dürfe man nicht, wie WERNER und GUBSER die Lösungs-

wärme „für gewöhnlich negativ“ nennen, wenn erst eine Best. vorliegt. Die von diesen Autoren beobachtete Wärmetönung bei Zusatz von Hexahydrat zu konz. Lsgg. unter Ausscheidung von Dekahydrat ist nicht als Lösungswärme, sondern als Krystallisations- oder Hydratationswärme zu deuten.

III. Schmelz- und Umwandlungserscheinungen des grünen Dekahydrats. Bei nicht zu langsamem Erhitzen schmilzt das Dekahydrat bei 32°. Dies ist jedoch kein reiner F., sondern ein Übergangspunkt, da sich dabei immer etwas grünes Hexahydrat ausscheidet. Je langsamer erhitzt wird, desto niedriger wird dieser Übergangspunkt infolge Umwandlung von grünem in violettes Salz. Nach mehrtägigem Stehen bei 25°, 3tägigem bei 29° ist das Dekahydrat bis auf etwa $^1/_3$ (grünes Hexahydrat) verschmolzen. Bei 15° wird das Dekahydrat durch Zusammenreiben mit violettem Salz fast sofort zum Schmelzen gebracht unter Abscheidung eines sehr feinen Krystallbreies des grünen Hexahydrats.

IV. Löslichkeitsversuche. Die früher für 25° gezeichnete Isotherme für das grüne Salz muß aus zwei Stücken bestehen, nämlich einer Isotherme für das Deka- und einer für das grüne Hexahydrat. Der Winkel, in dem diese sich schneiden, ist bei 25° zufällig fast 180°, ein Knick daher hier nicht nachzuweisen; dieser kann nur mikroskopisch oder durch künstliche Verzögerung der Umwandlung bestimmt werden.

Vf. bestimmte die Isothermen bei 29, 32 und 35°. Zus. der gesättigten Lsg. beim Knick bei 29° höchstens 31,78°/₀ violettes Hexahydrat (Totallöslichkeit 67,59°/₀ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$). Anfangslöslichkeit des grünen Dekahydrats bei 29° etwa 78°/₀ $CrCl_3 \cdot 10H_2O$ = 60°/₀ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (extrapoliert). Wäre bei 32° nicht der Übergangspunkt, sondern der reine F. des Dekahydrats gelegen, müßte die Anfangskonzentration 98°/₀ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ oder größer sein. Für 32 und 35° läßt sich nur eine Anfangslöslichkeit von etwa 62°/₀ extrapolieren. Ferner ergibt sich aus dem Diagramm des Originals, daß WERNER und GUBSER gerade noch die richtigen u. gleichzeitig die günstigsten Verhältnisse für die Darst. des Dekahydrats gewählt haben. Der Verlauf der Grenzkurve für die Beständigkeit der beiden grünen Hydrate als Bodenkörper ist noch nicht sicher. Folgende Fälle sind möglich: 1. Die Grenzkurve schneidet bei niedriger Temperatur eine entsprechende Isotherme des inneren Gleichgewichtes. Dann ist unterhalb des Schnittpunktes das Dekahydrat das stabilere der beiden grünen Salze, oberhalb das Hexahydrat; schneidet ferner die Isotherme des inneren Gleichgewichtes a) die Löslichkeitsisotherme des grünen Salzes, so ist das grüne Dekahydrat auch stabiler als das violette Hexahydrat; b) die des violetten Salzes, so bleibt das violette Hexahydrat das stabilste. — 2. Die Grenzkurve schneidet keine Gleichgewichtsisotherme: Das Hexahydrat bleibt das stabilere der beiden grünen Hydrate. Noch nicht abgeschlossene Verss. bei 0° sprechen zugunsten von Fall 1. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 268—80. 4/4. [6/2.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. **Koppel** u. R. **Blumenthal**, *Gleichgewichte im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.* Mit den sauren Salzen, insbesondere einbasischer SS. (cf. GROSCHUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1783; C. **1903**. II. 189), zeigen die Salze der „kondensierten“ oder „Polysäuren“ eine weitgehende Analogie, so daß ihre Verschiedenheit wohl nur durch den Grad der Komplexheit in Lsg. bedingt ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich bei den polysauren Salzen ähnliche Bildungsverhältnisse finden werden, wie bei den sauren Salzen.

Versuchsmethoden. a) Löslichkeitsbestimmungen: Für die „Einzelverss.“ wurden abgewogene Ausgangsmaterialien (die reinsten Präparate des Handels in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stopfen im Thermostaten bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt; nach Analyse der Lsg. läßt sich hier auch die

Zus. des Bodenkörpers berechnen. Bei den „Reihenverss." wurde in einem größeren zylindrischen Glase unter Umrühren größere Mengen bestimmter gesättigter Lsgg. hergestellt und durch Zusätze ihre Zus. geändert; diese Methode läßt mit großer Sicherheit die invarianten Punkte erkennen. Zur Probenahme diente eine der LUNGE-REYschen ähnliche Pipette mit Hahn u. aufgeschliffener Filtriervorrichtung (Kugel mit Glaswolle), welche zur Wägung in ein aufgeschliffenes zylindrisches Gefäß eingesetzt werden konnte. Wegen der hartnäckigen Übersättigungserscheinungen und der großen Lösungswärme des CrO_3 mußten die CrO_3-reicheren Lsgg. für die Verss. bei 0° aus Eis hergestellt werden. — b) Bestimmung der Eis- u. Siedegrenze. Die Best. der EE. geschah mit in $^1/_{10}$° geteiltem Quecksilber- oder Toluolthermometer, die der Kpp. nach BECKMANN. — c) Analyse, Berechnung und graphische Darstellung. Der Gesamtchromgehalt wurde jodometrisch bestimmt, die freie Chromsäure ließ sich sehr scharf mit carbonatfreiem Alkalihydroxyd und Phenolphthalein, das freie Alkali direkt mit H_2SO_4 titrieren. Der Gehalt der Lsgg. wurde in Gew.- und Mol.-% K_2O und CrO_3, sowie in von 100 g W. gelösten Gewichtsmengen K_2O u. CrO_3 berechnet. Zur graphischen Darst. dienten Gew.-%.

Versuchsergebnisse. a) Die Isothermen. Es wurden die Isothermen für 0, 30 u. 60° vollständig, für 20° teilweise bestimmt. Die Löslichkeit von KOH in W. wurde aus den Bestst. von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London **63**. 908; C. **93**. II. 12) interpoliert. Bei Sättigung an $KOH\cdot 2H_2O$, bezw. $KOH\cdot H_2O$ und K_2CrO_4 müssen die Lsgg. nahe die gleiche Zus. wie die KOH-Lsgg. haben; sie wurden deshalb nicht weiter untersucht. Die Existenz eines dem basischen Natriumchromat analogen Kaliumsalzes ist sehr unwahrscheinlich.

Bei 30° wurden folgende „besondere Punkte" bestimmt. (Die Formeln in [ ] geben zugleich die Bodenkörper an.) Löslichkeit von [K_2CrO_4] in W. 19,12% K_2O und 20,30% CrO_3; [K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] 19,35% K_2O u. 21,00% CrO_3: [$K_2Cr_2O_7$] 4,98% K_2O u. 10,48% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] 2,50% K_2O und 44,50 CrO_3; [$K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] 2,25% K_2O und 49,95% CrO_3; [$K_2Cr_4O_{13}$ + CrO_3] 0,69% K_2O u. 62,81% CrO_3; [CrO_3] 62,52% CrO_3. Während in sehr KOH-reichen Lsgg. nur geringe Mengen von K_2CrO_4 vorhanden sind, steigt dessen Löslichkeit von etwa 21% K_2O abwärts sehr beträchtlich unter geringer Änderung des K-Gehaltes der Lsg. Von dem Punkt mit [K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] als Bodenkörper ab, sinkt nicht nur der K-Gehalt, sondern auch der CrO_3-Gehalt der Lsg., bis das Verhältnis $K_2O : CrO_3$ gleich 1 : 2 erreicht ist. Bei weiterem CrO_3-Zusatz steigt der CrO_3-Gehalt der Lsg. beträchtlich, während der K-Gehalt allmählich sinkt. Die Knicke für [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] und [$K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] sind in der Isotherme nur schwach sichtbar. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. SCHREINEMAKERS (Chemisch Weekblad **1**. 837; C. **1905**. II. 1067; Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 71; C. **1906**. I. 1224) Isotherme für 30° stimmt mit der der Vff. gut überein. Besondere Punkte bei 60°: [K_2CrO_4] 20,67% K_2O u. 21,94% CrO_3; [K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] 20,68 (20,55)% K_2O u. 23,49 (23,74)% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$] 10,01% K_2O und 21,24% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] 7,06% K_2O u. 49,84% CrO_3; [$K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] 5,01% K_2O u. 54,09% CrO_3; [$K_2Cr_4O_{13}$ + CrO_3] 1,27% K_2O und 65,77% CrO_3; [CrO_3] 65,12% CrO_3; — bei 20°: [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] 2,21 (2,20)% K_2O u. 42,92 (43,28)% CrO_3; [$K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] 2,00% K_2O u. 48,46% CrO_3; [$K_2Cr_4O_{13}$ + CrO_3] 0,62% K_2O u. 62,80% CrO_3; — bei 0°: [K_2CrO_4] 17,62% K_2O und 18,71% CrO_3; [K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] 17,79% K_2O u. 19,10% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$] 1,41% K_2O u. 3,00% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] 1,47% K_2O und 42,95% CrO_3; [$K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] 1,36% K_2O u. 47,31% CrO_3; [$K_2Cr_4O_{13}$ + CrO_3] 0,62% K_2O u. 61,77% CrO_3; [CrO_3] 61,54% CrO_3.

b) Die kryohydratischen Linien. Die von den Vffn. erhaltenen Gefrierpunkte ungesättigter CrO_3-Lsg. weichen von den von JONES u. BASSETT (Amer.

Chem. Journ. **34**. 290; C. **1905**. II. 1617) bestimmten aus unbekannten Gründen ab. 23,1% CrO_3 —6°; 28,6% —9,3°; 44,4% —24°; 50% —36°; 54,5% —51°. — Gefrierpunkte von K_2CrO_4-Lsg.: 4,53 g K_2CrO_4 auf 100 g W. —0,99°; 6,12 g —1,2°; 26,99 g —4,3°; 42,04 g —7,12°; 52,41 g —10,35°. Kryohydratische Punkte: [Eis + K_2CrO_4] —11,37° 17,12% K_2O u. 18,18% CrO_3 (K_2CrO_4-Lsg.); [Eis + K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] —11,50° 17,18% K_2O u. 18,11% CrO_3; [Eis + $K_2Cr_2O_7$] —0,63° 1,38% K_2O u. 2,93% CrO_3 ($K_2Cr_2O_7$-Lsg.); [Eis + $K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] —30,00° 1,18% K_2O und 42,51% CrO_3; [Eis + $K_2Cr_3O_{10}$ + $K_2Cr_4O_{13}$] —39,00° 0,79% K_2O und 45,69% CrO_3.

Die Fortsetzung der kryohydratischen Kurve nach tieferen Temperaturen (bei den CrO_3- bezw. K_2O-reicheren Lsgg.) scheiterte an der starken Zunahme der Viscosität der Lsgg. unterhalb —60°. Bei ca. —80° werden sie gummiartig, in fl. Luft steinhart. Nach einer allerdings weitgehenden Extrapolation würde der kryohydratische Punkt einer an CrO_3 gesättigten Lsg. bei —80° und 59% CrO_3 liegen müssen. Diesem sehr nahe muß auch der kryohydratische Punkt bei Sättigung an CrO_3 und $K_2Cr_4O_{13}$ liegen, da mit steigendem CrO_3-Gehalt und abnehmender Temperatur der K-Gehalt der Lsgg. immer geringer wird (bei —60° nur noch 0,61% K_2O).

c) Die Siedelinie. Kpp. von CrO_3-Lsgg. unter gewöhnlichem Druck: 10,81% CrO_3 102°; 24,08% 104°; 45,15% 110,5°; 61,54% 120°. — Kp. einer gesättigten Lsg. von [K_2CrO_4] 105,8° 23,8% K_2O u. 25,3% CrO_3; von [K_2CrO_4 + $K_2Cr_2O_7$] 106,8° 24,3% K_2O u. 30,5% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$] 104,8° 16,4% K_2O u. 35,6% CrO_3; [$K_2Cr_2O_7$ + $K_2Cr_3O_{10}$] 114,0° 16,8% K_2O u. 59,2% CrO_3; [CrO_3] 127,0° 71,2% CrO_3.

d) Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumchromate (die Polythermen). Vff. stellen ihre Verss. in einem schematischen Raummodell und verschiedenen Projektionen dar u. erläutern diese. — Die Löslichkeit von K_2CrO_4 in W. steigt mit der Temperatur nicht sehr erheblich. Die Grenzlinie für K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ liegt dieser bei niederen Temperaturen sehr nahe; erst bei höheren Temperaturen entfernen sich beide wesentlich voneinander infolge der vermehrten $K_2Cr_2O_7$-Löslichkeit. Die Zunahme der Löslichkeit von $K_2Cr_2O_7$ in W. mit der Temperatur ist ganz bedeutend; während bei niederen Temperaturen K_2CrO_4 löslicher ist als $K_2Cr_2O_7$, kehrt sich das Verhältnis bei höherer um. Daher nimmt auch die bei tiefen Temperaturen in ziemlich spitzem Winkel gefaltete Existenzfläche für $K_2Cr_2O_7$ in der Raumdarst. der Verss. bei höheren Temperaturen mehr Kreiszylinderform an. Die Grenzlinien für $K_2Cr_2O_7$ u. $K_2Cr_3O_{10}$ steigt sowohl im CrO_3- als K_2O-Gehalt bei höheren Temperaturen stärker als bei niederen. Die Grenzlinie für $K_2Cr_3O_{10}$ u. $K_2Cr_4O_{13}$ verläuft ganz ähnlich wie diese. Bei der Grenzlinie für $K_2Cr_4O_{13}$ und CrO_3 ist die Zus. der Lsgg. mit der Temperatur nur wenig veränderlich. Die Löslichkeit von CrO_3 nimmt mit der Temperatur deutlich zu.

Die Entstehung der K-Salze kondensierter Chromsäuren ist ein der B. der Doppelsalze ganz analoger Vorgang und jedenfalls nur von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten der Lsg. und von der Temperatur abhängig. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 228—67. 4/4. [29/1.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.)

Groschuff.

W. Oechsner de Coninck, *Über eine Bildungsweise des kolloidalen Ferrihydrats.* Bei der Behandlung von Salicylsäure mit einer verd. Ferriacetatlsg. findet sich in der Fl. nach mehreren Monaten kolloidales Ferrihydrat, das sich allmählich polymerisiert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 34—35. April 1907. [16/12. 1906.] Montpellier.)

Leimbach.

H. Pommerenke, *Über die Calcination des Zinksulfats in Gegenwart von Zinkoxyd.* Zinksulfat zers. sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. In 4 Verss. wurden nur 60,68, 40,14, 50,73 u. 41,03% des in die Mischungen eingeführten Zn-

Sulfats gefunden. Weiter glaubt Vf. bestätigen zu können, daß man durch Extraktion mit einer genügenden Menge w. W. einer gerösteten Blende alles Zn entziehen kann, welches sie als Sulfat einschließt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 128—32. März 1907. [Dez. 1906.] Lüttich. Lab. de Chim. analytique de l'Univ.) LEIMBACH.

Constantin Kollo, *Über ein verunreinigtes Zinksulfat.* Reines Zinksulfat, welches in einem mit Papier lose zugebundenen Glasgefäß neben einem mit Ammoniumcarbonat gefüllten, ebenfalls schlecht verschlossenen Topf aufbewahrt worden war, hatte sich zum Teil mit NH_3 in folgendem Sinne:

$$ZnSO_4 + 2NH_3 + H_2O = ZnO + (NH_4)_2SO_4$$

umgesetzt und infolgedessen seine völlige Löslichkeit in W. eingebüßt. — Im Anschluß hieran berichtet die **Schriftleitung** über eine analoge Umsetzung von *Quecksilberchlorid.* Dieses $HgCl_2$ war infolge sorgloser Aufbewahrung zum Teil in Mercuriammoniumchlorid übergegangen und dadurch zum größten Teil in Kochsalzlösung unlöslich geworden. (Pharm. Zentralhalle **48**. 219—20. 21/3. Bukarest.) DÜSTERBEHN.

Otto Hahn, *Ein neues Zwischenprodukt im Thorium.* Das vom Vf. entdeckte *Radiothorium* scheint ein Zerfallsprod. des Thoriums zu sein (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 717; C. **1905**. I. 1629), besonders da nach den Unterss. von BOLTWOOD u. DADOURIAN das Verhältnis des Radiothoriums zu Thorium in den Thoriummineralien konstant ist (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 409; Physikal. Ztschr. **7**. 453; C. **1906**. II. 214. 215). Andererseits zeigten die Thoriumpräparate des Handels durchweg eine weit geringere Aktivität, als ihrem Thoriumgehalte entsprechen sollte. Daraus hatte BOLTWOOD geschlossen, daß bei der technischen Herstellung des Thoriumnitrats mehr als die Hälfte des Radiothoriums abgetrennt würde. Vf. hat daher eine systematische Unters. der Aktivitäten von den einzelnen Stadien der Monazitverarbeitung und von Thoriumpräparaten verschiedenen Reinheitsgrades nach der Methode von MC COY vorgenommen (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 291; C. **1905**. I. 1456) und fand, daß alle Präparate die gleiche, dem Th-Gehalt entsprechende Aktivität besaßen. Eine Abtrennung des Radiothoriums konnte also nicht festgestellt werden. Andererseits zeigen die Radiothorpräparate des Vf. eine deutliche Aktivitätsabnahme (Zerfallsperiode etwa 2 Jahre), das BOLTWOODsche geschwächte Thorium jedoch keine entsprechende Zunahme. Daraus kann geschlossen werden, daß zwischen dem Thorium und dem Radiothorium ein langsam zerfallendes strahlenloses Zwischenprodukten entsteht, welches bei der Verarbeitung des Monazits vom Thorium abgetrennt wird. Dieses müßte dann zur Neubildung von Radiothorium Anlaß geben und eine Aktivitätssteigerung eines bei der Trennung inaktiven Präparates bewirken. Dieser Nachweis ist dem Vf. tatsächlich gelungen, und damit ist die Existenz des Zwischenkörpers bewiesen. Genaue noch im Gange befindliche Versuchsreihen über die Aktivitätszunahme dieses Stoffes und über die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiothoriums werden über die Einheitlichkeit des Zwischenprod. Aufklärung geben. Vorläufig wird für dieses der Name *Mesothorium* vorgeschlagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1462—69. 13/4. [23/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

M. Levin, *Über einige Eigenschaften des Uraniums und Aktiniums.* Die β-Strahlenaktivität eines frisch krystallisierten Uraniumnitratpräparates nimmt während ca. einer Woche ab, ohne hernach wieder zuzunehmen, weil das ll. Uranium X-Nitrat, das sich zuletzt ausscheidet, ins Innere diffundiert. Schon früher (Physikal. Ztschr. **7**. 692; C. **1906**. II. 1757) wurden noch andere Anomalien bemerkt, die durch Aufnahme von W. zu erklären sind. Neue Verss. bestätigen diese Annahme.

Über $CaCl_2$ ist die β-Strahlenaktivität eines älteren Urannitratpräparates konstant, über W. nimmt sie ab, weil die Strahlen in den Krystallen, die W. aufgenommen haben, stärker absorbiert werden; später steigt die Aktivität bis fast auf den alten Wert, weil sich das ll. UX-Nitrat in der wss. Oberflächenschicht anreichert, was durch Unters. der abgegossenen Fl. bewiesen wird. — Die bisherigen Unterss. über die Strahlungen des UX werden rekapituliert. Die Angaben über das Verhältnis von α-Strahlen zu β-Strahlen sind wenig wahrscheinlich. Vf. untersucht die Strahlen, die von verhältnismäßig reinem UX ausgehen, das er durch Fällung mittels Tierkohle gewinnt. In Luft von Atmosphärendruck haben die α-Strahlen ein Ionisierungsbereich von ca. 3 cm. Der Beitrag der α-Strahlen zur Gesamtionisation ist in jedem Fall geringer als 10%. Frühere Forscher haben zu hohe Werte gefunden, weil sie α-Strahlen und sekundäre β-Strahlen zusammen gemessen haben.

Bei den Abfallskurven des elektrolytisch dargestellten Aktiniums X (S. 1024) waren Unregelmäßigkeiten beobachtet worden, indem nämlich die Abfallskurven lange konstant bleiben oder sogar zunehmen. Mit dem Aktinium X ist noch Aktinium selbst oder Radioaktinium abgeschieden. Aktinium X kann elektrolytisch nur dann rein erhalten werden, wenn aus der Lsg. vorher Aktinium u. Radioaktinium entfernt sind.

Die Abscheidung der Aktiniumprodd. durch Zn, Pb, Cu u. Ag aus saurer und ammoniakal. Lsg. wird studiert. Aus den sauren Lsgg. scheiden die Metalle, außer Ag, Aktinium A aus, das sehr schnell abfallende, edle Aktinium B war nicht sicher nachzuweisen. Alle 4 Metalle fällen Aktinium A aus ammoniakalischen Lsgg. aus. Taucht man Pb in saure Lsgg., so findet sich Aktinium X in der Schicht Pb-Salz, mit der sich das Metall überzieht. Aus ammoniakalischen Lsgg. scheidet nur Zn das Aktinium X in größeren Mengen aus.

Kocht man eine salpetersaure Lsg. von Aktinium mit Tierkohle, so wird von der Kohle Aktinium X in geringer u. Radioaktinium in großer Menge abgeschieden. Aus einer Lsg. von Thoriumnitrat wird hauptsächlich Th-B niedergeschlagen, so daß sich das Absorptionsvermögen von Tierkohle wesentlich auf UX, ThB und Radioaktinium beschränkt. (Physikal. Ztschr. **8**. 129—33. 1/3. [24/1.] Cambridge. Cavendish Lab.) W. A. Roth-Greifswald.

N. Orlow, *Über die Zusammensetzung und einige Eigenschaften des neutralen Uranylchromats.* Reines UO_3 löst sich in wss. Chromsäure; beim Eindunsten der gelben Fl. erhält man gelbe Nadeln des *neutralen Uranylchromats*, $UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 3H_2O$. 1 Teil des Salzes löst sich bei 15° in 13,3 Teilen W. auf; das Salz löst sich auch in A., die alkoh. Lsg. wird aber beim Kochen oder im Sonnenlicht zers. K_2CrO_4 gibt mit Uranylchromat oder -acetat in wss. Lsg. gelbe basische Ndd. von den Zuss.: $UO_3 \cdot 2UO_2CrO_4 \cdot 8H_2O$ und $UO_3 \cdot UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 6H_2O$, so daß hiernach die Auffassung Kohlschütters (Liebigs Ann. **314**. 311; C. **1901**. I. 499), daß die Uranylsalze kondensierte SS. seien, bestätigt erscheint, wofür auch die außergewöhnliche Löslichkeit des Uranylchromats in A. spricht. (Chem.-Ztg. **31**. 375. 10/4. Staraja-Russa.) Franz.

Frank Curry Mathers, *Eine Studie über das Atomgewicht des Indiums.* In älteren Literaturangaben finden sich eine Reihe von Werten über das At.-Gew. des In, die miteinander nicht übereinstimmen. Durch die Unterss. von Thiel ist das At.-Gew. zu 115,05, bezw. 114,81 abgeleitet worden (Ztschr. f. anorg. Ch. **40**. 280; C. **1904**. II. 406). Vf. unternahm neue Bestst.: Reinigung der Materialien. Indium. Käufliches Metall wurde in weniger als der berechneten Menge HCl gel. und die Lsg. vom unangegriffenen Rückstand abfiltriert. Das mit HCl angesäuerte Filtrat wurde mit H_2S behandelt. Aus dem Filtrat der Sulfide wurde

mit NH_4Cl und NH_3 In mit Fe u. Al und Zn als Hydroxyd gefällt. Die Fällung wurde ausgewaschen, in HCl gel. und wiederholt mit NH_3 behandelt. Das Eisen wurde als Rhodanid durch Ä. entfernt. Die In-Lsg. wurde von neuem mit NH_3 behandelt, das In-Hydroxyd durch HCl in das Chlorid verwandelt. Dessen möglichst neutrale Lsg. wurde mit 0,5 Amp. elektrolysiert, die Pb-Anode in einer großen Zelle, die Pt-Drahtkathode 0,25 ccm tief im Glasbecher. Das krystallinisch abgeschiedene In ist weich, hämmerbar, es wurde mit W. ausgewaschen, zusammengedrückt und nach dem Waschen mit A. in einem Kohletiegel in H_2-Atmosphäre bei 155° geschmolzen. Da das In noch Eisen enthielt, wurde es durch fraktionierte Elektrolyse aus einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von $InSO_4$ gereinigt. Dabei war das In in ein großes Reagensrohr gebracht, durch dessen Boden der Pt-Draht als Anode trat. Eine Platindrahtkathode tauchte 3 mm tief in die 4 cm hohe Schicht verd. H_2SO_4. Das kathodisch abgeschiedene Metall wurde wieder mit W. und A. gewaschen u. zum Schluß in H_2-Atmosphäre zusammengeschmolzen. Hierbei wurde beobachtet, daß es beim Schmelzen eine beträchtliche Menge W. abgab. Über die Reinigung der anderen Reagenzien, Br, Cl, Ag, HNO_3, CO_2, H_2O u. die Ausführung der Analysen werden im Original ebenfalls nähere Angaben gemacht.

Best. des Verhältnisses von Indium zu Indiumsulfat. Metallisches Indium wurde in einer Pt-Schale mit destillierter H_2SO_4 in Lsg. gebracht u. dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade, zuletzt bei 450° als Sulfat getrocknet. Eine genaue Wägung erwies sich als schwierig, da das Sulfat sehr hygroskopisch ist. Bei Rotglut zers. sich das Sulfat zu Oxyd, das sich bei andauerndem Erhitzen langsam verflüchtigt. At-Gew. gefunden 113,03 und 113,08.

Best. des Verhältnisses von Indiumdichlorid zu AgCl. Metallisches Indium wurde durch Einw. von HCl-Gas in $InCl_2$ verwandelt. In dessen wss. Lsg. ergab die Fällung mit $AgNO_3$ erheblich schwankende Werte von 111,99—113,2.

Best. des Verhältnisses von $InCl_3$ zu AgCl. $InCl_3$ wurde durch längere Einw. von Cl auf metallisches In als weiße Substanz gewonnen. Diese gab nur mit HNO_3 eine klare wss. Lsg., wahrscheinlich, infolge Dissoziation in Cl u. $InCl_2$. Das At.-Gew. nach dem angegebenen Verhältnis ist 114,88.

Best. des Verhältnisses von Indiumtribromid zu AgBr. $InBr_3$ wurde durch Erhitzen von In in Br-haltigem CO_2 als weiße, leicht sublimierende M. erhalten. Das At.-Gew. wurde nach 6 Verss. zu 114,86 gefunden.

Zusammenfassung. Vf. legt den ersten beiden Bestst. keinen, der dritten keinen vollen Wert bei und empfiehlt die Zahl **114,9** zur Annahme als At.-Gew. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1220—34. 13/4. Januar. CORNELL-Univ.) MEUSSER.

F. O. Doeltz und **C. A. Graumann**, *Versuche über das Verhalten von Bleioxyd bei höheren Temperaturen.* Zur Verwendung kam der 44 cm lange Heraeusofen. Die Vff. stellen für die Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit nebenstehende Kurve (Figur 49) auf, wobei sich die Gewichte auf eine Stunde beziehen. Bleioxyd schm. um 900°, von da ab gelten die Gesetze für Fll.: die Verdampfung ist der Oberfläche annähernd proportional. (Metallurgie **3**. 406—8. 1906. Clausthal. Bergakademie. Sep. von den Vff.) BLOCH.

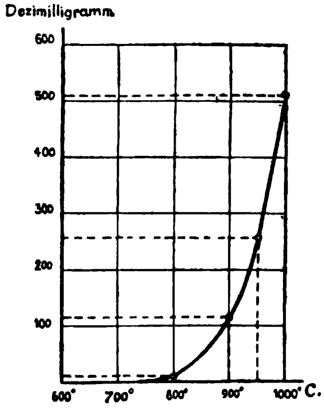


Fig. 49.

A. Verda, *Die langsame Zersetzung der Lösungen einiger sehr beständiger Mineralsalze und der Einfluß des Lichtes auf diese Veränderungen.* Wss. Lsgg. von *Quecksilberchlorid* zersetzen sich nach den Beobachtungen des Vfs. langsam im Dunkeln unter Abscheidung von HgO:

$$3HgCl_2 + H_2O + O_2 = 3HgO + 2HCl + 2Cl_2,$$

im Licht unter Abscheidung von Hg_2Cl_2:

$$2HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2HCl + O.$$

Lsgg. von *Zinksulfat* bleiben, während einer gewissen Zeit wenigstens, im Licht klarer, als im Dunkeln. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 179—80. 23/3. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Franz Skraupy, *Die Elektrizitätsleitung in verdünnten Amalgamen.* Auf Grund der Messungen von LARSEN (Ann. der Physik [4] **1**. 123. 1900) berechnet der Vf. das Äquivalentleitvermögen von $\frac{Sn}{2}$, $\frac{Pb}{2}$, Bi, $\frac{Zn}{2}$ und $\frac{Cd}{2}$ in Hg bei 18°. Das Leitvermögen des Lösungsmittels wird dabei abgezogen und als Konzentration die Grammäquivalente Metall in 100 g Hg eingesetzt. Die Werte für Λ_∞ (zwischen 0,6 und 0,9 liegend) werden extrapoliert. Für $\frac{Sn}{2}$, $\frac{Pb}{2}$ und Bi ergeben sich Dissoziationskonstanten nach dem gewöhnlichen binären Ansatz, und zwar sind die Werte in obiger Reihenfolge 0,067, 0,035 und 5,71. Aus älteren Messungen an Silber- und Goldamalgamen ergeben sich für Λ_∞ ähnliche Werte (Ag 1,000, $\frac{Au}{3}$ 0,600) u. die Dissoziationskonstanten 2,85, bezw. 2,54. Bei Zn- u. Cd-Amalgam steigen die Werte von $\frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)v}$ mit abnehmendem v sehr stark an.

Es wird eine Dissoziation in positive Metallionen und negative Elektronen angenommen, wobei die Leitung hauptsächlich durch letztere bewirkt wird. Die Doppelatome der gel. Metalle sind in den verd. Amalgamen größtenteils dissoziiert in einfache Atome, Ionen u. Elektronen ($M_2 \rightleftarrows 2M$; $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \varepsilon$; $M^{\cdot} \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + \varepsilon$. ε ist für verd. Amalgam als konstant anzusehen, da das Hg an sich schon eine erhebliche Leitfähigkeit besitzt. Eine Diskussion der Gleichgewichte ergibt in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß das Verdünnungsgesetz gelten kann, und daß die Werte für Λ_∞ nahe beieinander liegen müssen. Der Vf. charakterisiert Metalle, Elektrolyte und Nichtelektrolyte als Substanzen, die zum großen Teil in positive Metallionen und negative Elektronen dissoziiert sind, als solche, die wohl Ionen bilden können, bei denen aber die Affinität eines oder mehrerer Bestandteile zur negativen Elektrizität die B. freier Elektronen verhindert, und als Stoffe, bei denen kein Bestandteil so wenig Affinität zur negativen Elektrizität besitzt, daß er in positive Ionen unter Abspaltung negativer Ionen oder gar Elektronen übergehen könnte. Für die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in reinem Hg ergibt sich bei einem Gefälle von 1 Volt pro cm etwa 0,8 cm pro Sek. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 560—66. 28/3. [1/1.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die metallische Substitution. (Vierte Mitteilung.)* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1905**. 461; C. **1906**. I. 221) untersuchte Vf. zwei weitere Fälle der Substitution *von Cu durch Zn*, 1. in $CuCl_2$ bei Ggw. von HCl, 2. in $Cu(NO_3)_2$ bei Ggw. von HNO_3. Die Arbeitsbedingungen waren dieselben wie früher, so daß ein direkter Vergleich der Untersuchungsergebnisse möglich ist. Die Cu-Lsgg. enthielten 1,02 GV.-% Cu und waren 0-, $^1/_{10}$-, $^2/_{10}$-, $^3/_{10}$- u. $^4/_{10}$-n. sauer. In je 25 ccm

Cu-Lsg. wurden 1,25 g Zn gebracht und der zeitliche Verlauf der Rk. bei 25°/₀ am Gewichtsverlust des Zn ermittelt. Für den Fall $CuCl_2$ erfolgt die Substitution des Cu durch Zn innerhalb 16 Stunden mit einer Geschwindigkeit proportional der Konzentration der gegenwärtigen HCl. Anders beim $Cu(NO_3)_2$, wo die HNO_3, ähnlich wie beim $CuSO_4$ die H_2SO_4, nur anfangs die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich proportional der Säurekonzentration beschleunigt, nach einer sehr beschränkten Anzahl Stunden aber nicht mehr.

Ferner hat Vf. die *Auflösung des Zn in SS.* weiter untersucht und zu diesem Zweck auf 12,5 g Zn 250 ccm 0-, $^1/_{10}$-, $^2/_{10}$-, $^3/_{10}$-, $^4/_{10}$-n. HCl und HNO_3 einwirken lassen. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei allen Konzentrationen für HCl die Induktionszeit der Wrkg. länger ist als für H_2SO_4, und daß die Verlängerung der Induktionsperiode ihre Wrkg. auf die Geschwindigkeit der Auflösung des Metalls so sehr ausübt, daß die Geschwindigkeit der Rk. bei HCl selbst in der 16. Stunde noch kleiner ist als bei H_2SO_4. Die HNO_3 hat eine kürzere Induktionsperiode als die H_2SO_4, wirkt im weiteren Verlauf der Rk. aber weniger heftig. Aus einem Vergleich der Wrkg. der SS. allein und in Verb. mit ihren Cu-Salzen auf das Zn ergibt sich, daß die Induktionsperiode kürzer ist, wenn sich das Zn in Ggw. des Cu-Salzes befindet, und daß die S. dann entsprechend der Menge H-Ionen in Lsg. wirkt. Vf. stellt noch fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für den Fall der Auflösung von Metallen in SS. mit der elektrischen Leitfähigkeit in keinem einfachen Verhältnis steht.

Schließlich hat sich Vf. noch die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob Lsgg. verschiedener Substanzen, aber mit denselben Ionen und derselben Konzentration dasselbe Verhalten zeigen, und hat am Beispiel $CuSO_4 + 2NaCl$ einerseits und $CuCl_2 + Na_2SO_4$ andererseits gefunden, daß die Substitutions- und Dichtigkeitsphänomene auf die Identität beider Lsgg. schließen lassen, während die Vorgänge bei der Diffusion das Gegenteil zu beweisen scheinen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 35—75. April 1907. [30/11. 1906.] Gent. Privatlab.)

LEIMBACH.

E. Rudolfi, *Die Silicide des Kupfers.* Aus den sich widersprechenden Literaturangaben ersieht man, daß auf Grund von Rückstandsanalysen die Widersprüche nicht zu lösen sind. Zur thermischen Analyse wurde käufliches Si (bei der Berechnung der Konzentration ist das verunreinigende Fe als Fe_2Si in Abzug gebracht) und Elektrolytkupfer unter N_2 zusammengeschmolzen. Bei Si-reicheren Schmelzen erwies es sich als vorteilhaft, zunächst eine Si-ärmere Legierung herzustellen und diese mit Si zu legieren. Die Mengen (zusammen etwa 30—40 g) wurden so gewählt, daß das Volumen (5 ccm) konstant blieb. Einige Analysen zeigten, daß die Konzentrationsänderungen während des Schmelzens sehr gering sind. Die Temperaturen sind auf die FF. des Sb = 630,6°, Au = 1064° und Ni = 1451° (cf. RUER, S. 87) bezogen.

Krystallisation der Schmelzen. Cu (F. 1083°) bildet mit Si zwei Reihen von Mischkrystallen. Die erste erstreckt sich von 0—4,5°/₀ Si und scheidet sich primär zwischen 0 und 7,83°/₀ Si aus, die zweite geht von 7,34—8,3°/₀ Si u. bildet sich primär zwischen 7,83 und 9,79°/₀ Si. Der gesättigte Mischkrystall 4,5°/₀ Si reagiert beim Abkühlen über 849° hinaus mit event. noch vorhandener Schmelze (7,83°/₀) unter B. des gesättigten Mischkrystalles 7,34°/₀ Si. Ferner zeigt die Schmelzkurve (siehe Diagramme im Original) ein deutliches Maximum, entsprechend der Verb. Cu_4Si (12,95°/₀ Si); F. ca. 862°, eutektischer Punkt mit Si bei 17,61°/₀ Si und 800°, mit dem gesättigten Mischkrystall 8,3°/₀ Si bei 9,79°/₀ Si und 829°. Si bildet anscheinend keine Mischkrystalle mit Cu. Die mkr. Unters. (Ätzung mit HNO_3) bestätigte, bezw. ergänzte die thermische Analyse. Zum Teil mußten die Proben

hierfür abgeschreckt werden, um die in festem Zustande stattfindenden Rkk. zu vermeiden.

Reaktionen zwischen den festen Krystallen. Die Mischkrystalle der zweiten Reihe zerfallen beim Abkühlen zwischen 815 und 780° in die gesättigten Mischkrystalle mit 4,5% Si und 8,3% Si. Solange diese Umwandlung den gesättigten Mischkrystall 7,34% Si betrifft, ist sie nahe konstant (815°).

Eine zweite Rk. zwischen 4,5 und 12,8% findet bei 710° statt. Hier zerfällt der Mischkrystall 8,3% Si in den Mischkrystall 4,5% Si (etwa $^1/_{10}$) und eine neue Krystallart (etwa $^9/_{10}$), deren Zus. der Formel $Cu_{19}Si_4$ (mit 8,59% Si) entspricht. Infolge dieser Umwandlung zeigen die Legierungen von 4,5—9,05% Si bei langsamer Abkühlung zwei, die von 9,05—12,8% Si aber drei (nämlich noch Cu_3Si) Strukturelemente auf.

Mit Erfolg konnten nur Legierungen von 1—5% Si zu Draht verarbeitet werden. Mit steigendem Si-Gehalt mußte der Draht immer häufiger ausgeglüht werden, um die zum Ziehen nötige Geschmeidigkeit zu erhalten. Von 7% Si ließen sich die Legierungen nicht mehr sägen, dagegen von 8—100% Si leicht pulvern.

Die Härte der Legierungen ist bis zu 5% Si nicht bedeutend größer als die des Cu, nimmt von 5—10% stark zu, steigt von 10—60% langsam um ein Geringes an, ist von 60—100% nicht wesentlich geringer als die des reinen Si. Die Härte der abgeschreckten Legierungen weicht von der der langsam gekühlten nicht merklich ab.

Die rote Farbe des Cu wird schon durch geringen Si-Zusatz verändert; bei 1% Si etwa messinggelb; bei 6,25—10% silberweiß, dann allmählich stahlgrau wie Si. Die Schliffe mit etwa 6,25—25% Si laufen an feuchter u. an trockener Luft schnell und stark an; die an Cu_3Si reichen werden dabei nach wenigen Tagen vollständig rot. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 216—27. 29|1. [4/4.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Paul Lebeau, *Über die Grenze der Silicierung des Kupfers.* Persönliche Bemerkungen an die Adresse EM. VIGOUROUX'. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 108—11. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Felix Herrmann, *Über die Reduktion von Cupriverbindungen durch Ferrosalze in ammoniakalischer Lösung.* In einer Lsg. von äquimolekularen Mengen *Cupri-* und *Ferrosulfat* entsteht bei Luftabschluß durch Zusatz von überschüssigem NH_3 ein rotbrauner Nd., während die überstehende Fl. fast farblos ist; werden 1,02 Mol. Ferrosalz angewendet, so ist diese völlig farblos. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert. Das Filtrat ist eisenfrei, färbt sich nach kurzer Zeit an der Luft blau, und gibt mit Säuren Ndd. von Cu_2O oder von Salzen desselben; es hat sich also Cuprosalz gebildet, während der Nd. Cu-freies Ferrioxydhydrat ist. Zwischen Kupfervitriol u. MOHRschem Salz tritt in Ggw. von NH_3 demnach folgende Rk. ein: $2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 10NH_3 + 6H_2O = [Cu(NH_3)_2]_2SO_4 + Fe_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4$ (bezgl. des Cuproammoniumsulfats vgl. FOERSTER, BLANKENBERG, S. 618). Gießt man nun so gefälltes Eisenoxyd mit der Cuprosalzlsg. in überschüssige, k. verd. H_2SO_4, so entsteht sofort eine klare, blaue Lsg.; da nun aber $Fe(OH)_3$ in k. verd. H_2SO_4 fast unl. ist, so muß hier eine Umkehrung obiger Rk. eintreten, indem wieder Cuprisalz und Ferrosulfat gebildet werden. Wird aber ein größerer Überschuß von Ferrosulfat angewendet, so ruft NH_3 einen tiefschwarzbraunen Nd. hervor, der sich als Ferroferrihydrat erweist. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Prüfung von Eisenvitriol auf einen Gehalt an Kupfervitriol durch Zusatz von NH_3 nur bei großem Überschuß von $CuSO_4$ einen braunen Nd. bei überstehender blauer Fl. gibt. Die Rk. dürfte zur Herst. konz. Cuprolsgg. für eudiometrische

Zwecke geeignet sein. NH_3 kann nicht durch Alkali ersetzt werden. — Dieselbe Beobachtung hat LEVOL (Ann. Chim. et Phys. [2] **65**. 320) 1837 gemacht, deren Kenntnis aber verloren gegangen zu sein scheint. (Chem. Ind. **30**. 152—55. 1/4.)
FRANZ.

Lothar Birckenbach, *Über das Wismutjodid.* Während die Methoden von HEINTZ, MUIR, R. WEBER, NICKLES oder SCHNEIDER nur ein mit metallischem Bi verunreinigtes BiJ_3, die Darst. des BiJ_3 nach RAMMELSBERG, ARPPE u. MUIR auf nassem Wege nur ein mit Oxyjodid verunreinigtes Präparat gewinnen lassen, gelang es Vf., ein reines Prod. zu bekommen, wenn er eine mit HCl-Gas gesättigte Lsg. von Stannochlorid in HCl noch mit Jod sättigte und mit Bi-Oxyd oder Oxychlorid versetzt. Präparat I.: Metallisch glänzende, schwarzgrau gefärbte Kryställchen, sechsseitig begrenzt, von gedrungen prismatischer Struktur, 0,5 mm dick und hoch, blätterig angeordnet, wahrscheinlich rhomboedrisch-hemiedrisch hexagonal mit Zwillingsverwachsung nach OP. — Präparat II.: Etwas stärker metallisch glänzende Aggregate aus subparallel gewachsenen, kleinen, hexagonal umgrenzten Blättchen, welche in einem großen, schüsselartig vertieften Individuum blütenblattförmig gruppiert sind. Die Krystalle werden auf Ton abgesaugt, im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet und im evakuierten Glasrohr unter den F. erhitzt, aus konz. HCl umkrystallisiert und zweimal im CO_2-H_2-Strom sublimiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1404—5. 13/4. [23/3.] Erlangen. Chem. Inst. der K. Univ.) LEIMBACH.

F. O. Doeltz und **C. A. Graumann**, *Versuche über das Verhalten von Cadmiumoxyd bei höheren Temperaturen.* Käufliches Cadmiumoxyd gibt beim Erhitzen außer Feuchtigkeit von etwa 250—450° auch CO_2 ab. Zur Sublimation, die zur Vermeidung einer Trübung des Bildes durch Reduktion von Cadmiumoxyd zu metallischem Cadmium in Platinwiderstandsöfen vorgenommen wurde, wurde durch Erhitzen sorgfältig gereinigtes Cadmiumoxyd verwendet. Die Vff. stellen ihre Ergebnisse in Form nebenstehender Kurve (Fig. 50) zusammen. Die Kurve rechts ist die Sublimationskurve des Zinkoxyds. Die Prozentzahlen beziehen sich auf den Zeitraum von zwei Stunden. — Ist also in dem Zinkblenderöstgut gegen Ende der Röstung Cadmiumoxyd vorhanden, so kann dieses in einem praktisch merkbaren Maße fortsublimieren. (Metallurgie **3**. 372—75. 1906. Clausthal. Bergakademie. Sep. von den Vff.) BLOCH.

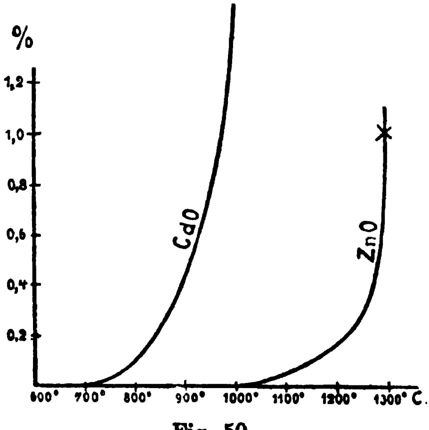


Fig. 50.

Em. Vigouroux u. **G. Arrivant**, *Neue Bildungs- und Darstellungsweisen des Titantetrachlorids.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 485—87. [4/3*]. — C. **1907**. I. 794.) DÜSTERBEHN.

C. Paal und **Conrad Amberger**, *Zur Kenntnis des Osmiums.* Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Genauigkeit von Methoden der quantitativen Best. von Osmium. I. Die Abscheidung des Osmiums aus Alkaliosmiatlsgg. als FRÉMYsches

Osmioxydiaminchlorid durch NH_4Cl, HCl und Glühen im H_2-Strom ergab nur höchstens 66,76 statt 74,9 % Os. — II. LEYDIÉ und QUENNESSEN schieden angeblich Os elementar durch Al quantitativ aus alkal. Lsg. des Natriumosmiats ab. Die Vff. fanden die Fällung unvollkommen und den Nd. der Zus. nach dem Os-Dioxyd nahestehend. Eine Abänderung der Vers. durch Anwendung von Al-Amalgam statt Al versagte ebenfalls. — III. Reine Osmiatlsgg. zerfallen nach den Unterss. von FRÉMY und CLAUS beim Ansäuern in OsO_2 und OsO_4. Da letzteres durch A. reduziert wird, hofften die Vff., aus den A. enthaltenden Osmiatlsgg. alles Os als unl. Dioxyd, resp. dessen Hydrat abscheiden zu können. MOHRAT und WISCHIN fanden, daß sich reine K-Osmiatlsgg. bei Ggw. von A. in KOH u. H_2OsO_4 spalten, die fein verteilt ausfällt und nur durch langes Waschen alkalifrei erhalten werden kann. Man hätte hierbei einen weiteren Zerfall des H_2OsO_4 im Oxydhydrat erwarten sollen. Die Überführung der letzteren in metallisches Os geschah durch Erhitzen im H_2-Strom. Die Methode liefert recht befriedigende Resultate, z. B. statt 74,90% 74,59%. — IV. FRÉMY gibt an, aus Lsgg. von K-Osmiat durch H_2S Osmiumdisulfid gefällt zu haben. Die Vff. fanden aber, daß die Ndd. hydratische Oxysulfide des Os bilden, ähnlich wie sie E. v. MEYER durch Einw. von H_2S auf OsO_4 erhalten hat. Bei der Reduktion dieser Prodd. im H_2-Strom fanden die Vff., daß ungefähr $^1/_3$ des S schon bei Zimmertemperatur als H_2S entweicht, sie konnten aber S-freie Prodd. durch Glühen im H_2-Strom nicht erhalten und mußten den S für sich bestimmen und in Abzug bringen. Die Methode lieferte keine genügend genauen Resultate. — V. Die Vff. versuchten, ob nicht durch Einw. von Hydrazin auf Osmiatlsgg. eine vollständige Fällung und Reduktion zu Os möglich sei, sie fanden, daß bei der Reduktion von Osmiaten durch Hydrazin in Ggw. von überschüssigem Alkali nicht elementares Os, sondern ein Oxyd, resp. Oxydhydrat ausfällt, dessen Zus. dem OsO_2 nahekommt.

VI. Um OsO_4 in metallisches Os überzuführen, erhitzten die Vff. das Tetroxyd mit NH_3 u. NH_4Cl, erhielten aber Verluste von 1,5% Os. — VII. OsO_4 wird von A. leicht gel. u. durch Erwärmen reduziert. Um möglichst weitgehende Reduktion zu erzielen, wurde wss. Formaldehydlsg. zugesetzt. Die Mischung färbte sich beim Erwärmen immer dunkler und wurde schließlich schwarzblau, in dünner Schicht aber klar. Nach einiger Zeit tritt Gelbildung auf, das Rk.-Prod. fällt in feinen Flocken, die überstehende Fl. ist farblos und frei von Os. Der Nd. ist ein Oxydhydrat des Os und schwer filtrierbar. Gefunden wurde 74,29, 74,34, 74,40, 74,95 statt 74,90. — VIII. Da Formaldehyd das Os auch nur bis zum Dioxyd zu reduzieren vermag, wurde es weggelassen und nur A. als Reduktionsmittel verwendet. Wird OsO_4 in A. gel., so entsteht eine hellgelbe Lsg., die anfangs den Geruch des Tetroxyds zeigt, besonders in der Sonne bald tiefblau wird und nach Aldehyd riecht. Eine Abscheidung des kolloidal gel. Red.-Prod. findet aber erst nach 5 bis 6 Stunden statt. Das Reduktionsprod. ist $Os(OH)_4$, die Methode zur quantitativen Best. geeignet. — IX. Hydrazinhydrat reduziert das OsO_4 in alkoh. Lsg. in schwieriger Ausflockung zu einem Sauerstoff haltenden Os. — X. Die von KLOBBIE angegebene Best. durch Titration des aus angesäuerten KJ-Lsgg. frei gemachten J erwies sich als unbrauchbar. Die zur Best. des Os in Osmiaten ausgearbeitete Methode III. gibt gute, IV. etwas zu niedrige Resultate. Für die Best. des Os in OsO_4 eignet sich Methode VII, VIII u. IX. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1378 bis 1391. 13/4. [22/3.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

C. Paal u. Conrad Amberger, *Über kolloidale Metalle der Platingruppe.* III. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1398; C. **1905**. I. 1493.) Die Vff. berichten über die Darst. von kolloidalem *Osmium* im Anschluß an die früheren Mitteilungen über die Darst. kolloidaler Lsgg. der anderen Metalle der Pt-Gruppe mit Hilfe von

protalbinsaurem und lysalbinsaurem Na. Diese Verbb. wurden in wss. Lsg. mit einer solchen von Alkaliosmiat zusammengebracht u. die Mischung reduziert. Als Reduktionsmittel dienten Hydrazinhydrat oder Al. Na-Amalgam erwies sich als ungeeignet. Die Vff. erhielten meist kolloidale Lsgg. von Osmiumoxydhydraten, deren Sauerstoffgehalt ca. 8—10% des Os betrug. Die flüssigen Hydrosole ließen sich durch vorsichtiges Verdampfen in feste Form überführen. In diesem Zustande feingepulvert, werden sie bei 30—40° in H_2-Atmosphäre zu elementarem Os reduziert. Das flüssige Hydrat des Os ist gegen SS., Basen, Salze beständig, kolloidales Os ist aber leicht oxydierbar. Ein kleiner Teil des Os bleibt in wirklicher Lsg. u. geht bei der Reinigung in das Diffusat über. Die flüssigen Hydrosole lassen sich durch SS. ausfällen. Die Fällungen lösen sich in verd. Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften, aber mit höherem Metallgehalt. Die mit Al erhaltenen Lsgg. enthielten durch Dialyse nicht zu entfernendes Alkalialuminat. Aus den Lsgg. fällt durch SS. festes Hydrosol, Al bleibt in Lsg. Das gefällte Hydrosol löst sich in Alkali; diese durch Dialyse gereinigte Lsg. gibt, zur Trockne gebracht, ein in W. l. Prod. der 3 Hydrosole Osmiumoxydhydrat, Aluminat und das Na-Salz des Eiweißspaltprod. Durch Reduktion im H_2-Strom entsteht daraus die Adsorptionsverb. des festen elementaren Os-Hydrosols.

Zur Ausführung der Analyse wurde das feste Hydrosol im O_2-Strom verbrannt u. das OsO_4 in alkoh. KOH aufgefangen, das Os dann nach der Methode III. (siehe vorstehendes Referat) bestimmt.

A. Reduktion mit Hydrazin. Aus in W. gel. lysalbinsaurem Na- und K-Osmiat wurde durch Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen eine im reflektierten Lichte undurchsichtige schwarze, im auffallenden Lichte braunschwarze kolloidale Lsg. erhalten. Das Reduktionsmittel wird dabei katalytisch unter Gasentbindung zersetzt. Die kolloidale, dialytisch gereinigte Fl. gibt beim Einengen schwarze, spröde Lamellen, die in W. ll. sind. Deren Pulver kann durch H_2 bei 30—40° zu kolloidalem Os überführt werden. Dieses löst sich in W. zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht schwarzbraunen Fl.

Das feste Osmiumhydrosol oxydiert sich bis zum flüchtigen Tetroxyd.

Die Darst. von kolloidalem Os gelingt in analoger Weise mit protalbinsaurem Na.

B. Reduktion mit Al. In der Lsg. des Osmiats und des lysalbinsauren Na erzeugte eine Al-Drahtspirale lebhafte H_2-Entw. und Schaumbildung. Die rotviolette Lsg. wurde tief schwarzblau. Durch Ansäuern mit H_2SO_4 scheiden sich braunschwarze Flocken aus. Diese wurden in wenig Alkali gel. u. dialysiert. Durch Trocknen erhält man spröde, schwarze Lamellen, die eine im durchfallenden Licht schwarzblaue Lsg. geben.

In gleicher Weise wurde mit protalbinsaurem Na elementares Osmiumhydrosol gewonnen, das nach $2^1/_2$-jähriger Aufbewahrung im NH_3-haltigen W. ll. war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1392—1403. 13/4. [22/3.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

John Norman Pring und **Robert Salmon Hutton**, *Die direkte Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen.* (Elektrochem. Ztschr. **14**. 2—8. Apr. — C. **1907**. I. 228.) HAHN.

Oechsner de Coninck und **Chauvenet**, *Untersuchung des Natriumäthylats.*

Das verwendete Präparat enthielt 2 Mol. A. Bei der Pyrogenation in einem modifizierten Lacoste-App. bei lebhafter Rotglut entstand ein Gemisch von Äthylen, Acetylen und H_2. Von angewendeten Oxydationsmitteln gab Cl Acetaldehyd, Essigsäure und etwas Monochloressigsäure; HNO_3 gab salpetrigsaure Äther, zum Schluß aber CO_2; Chromsäure, Chromsäuregemisch, $MnO_2 + H_2SO_4$ etc. lieferten Acetaldehyd und Essigsäure nach folgender Gleichung:

$$2(CH_3 \cdot CH_2ONa) + 2O = Na_2O + H_2O + 2(CH_3 \cdot CHO).$$

Das Prod. der Einw. von HCl war Äthylchlorid neben unverändertem Alkohol, H_2SO_4 lieferte Äthyloxyd, Sulfoweinsäure und ein wenig Äthylen. Mit Essig-, Ameisen-, Oxal- u. Benzoesäure entstanden die entsprechenden Ester, der Benzoesäureester mit besserer Ausbeute in Ggw. von etwas HCl, bei der Einw. des Äthylbenzoats auf das Na-Äthylat entstand eine große Anzahl Prodd., darunter Äthyloxyd und benzoesaures Na:

$$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_6H_5 \cdot CO_2Na + (C_2H_5)_2O.$$

(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 33—34. April 1907. [20/12. 1906.] Montpellier.) LEIMBACH.

Adhémar Gérard, *Über das normale Äthylhexylcarbinol*, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{13}$. B. 1. Aus Önanthol und Äthylmagnesiumbromid, aber nicht rein zu erhalten, sondern nur vermischt mit dem bei 175° sd. Önanthylalkohol. 2. Aus Propionaldehyd und Hexylmagnesiumjodid (Kp_{44}. 95°) mit ca. 50% Ausbeute. Eine wenig dicke, farblose Fl., von einem wenig angenehmem Geruch u. beißendem Geschmack, unl. in W., ll. in A. u. Ä., F. —22 bis —23°, D^{20}. 0,8150, $n_D = 1,427\,91$. DD. 5,02 (ber. 4,976). Mit Acetylchlorid entsteht das *Acetat*, eine farblose Fl. von angenehmem Geruch. D^{20}. 0,8321, Kp_{761}. 203—204°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 790—95. Jan. 1907. [1/12.* 1906.] Löwen.) LEIMBACH.

Marcel Pexsters, *Über das normale Propylamylcarbinol*. B. aus n. Butyraldehyd und Amylmagnesiumbromid mit 33% Ausbeute. Farblose, etwas dicke Fl. von schwach äther. Geruch, mit einem scharfen, leicht bitteren Geschmack, unl. in W., l. in allen anderen gebräuchlichen Mitteln, D^{20}. 0,8282, Kp_{760}. 192—193°. $n_D = 1,419\,71$. Mit Acetylchlorid entsteht das *Acetat*, eine farblose Fl., von angenehmem äth. Geruch, Kp_{767}. 199—200°, D^{20}. 0,8531. — *n. und primäres Amylnitrit*, $H_3C \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2(O \cdot NO)$. B. beim Zusatz von verd. H_2SO_4 zu einer $NaNO_2$-Lsg. in der Amylalkohol suspendiert ist. Bewegliche, leicht gelbe Fl., D^{20}. 0,8528, Kp_{761}. 104°, $n_D = 1,385\,06$. Sehr unbeständig. Eine wss. Lsg. von KOH verseift das Nitrit leicht. — *n. und primäres Amylmercaptan*, $H_3C \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2(SH)$. B. aus Amylbromid und KSH in k., alkoh. Lsg. Farblose, bewegliche Fl. von außerordentlich durchdringendem und unangenehmem Geruch. Kp_{767}. 126°, D^{20}. 0,8572, $n_D = 1,443\,66$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 796—802. Jan. 1907. [1/12. 1906.] Löwen.) LEIMBACH.

Fernand Malengreau, *Über das normale Dibutylcarbinol*, $H_3C \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$. Bei der Reaktion von Äthylformiat auf Butylmagnesiumbromid entsteht nicht der erwartete Alkohol, sondern sein *Formiat*, eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp_{766}. 194°, D^{20}. 0,870. Bei der Dest. über KOH entsteht der Alkohol. Direkt wird der *Alkohol* aus n. Valeraldehyd und Butylmagnesiumbromid mit 65% Ausbeute erhalten. Wenig bewegliche Fl. von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, unl. in W., Kp_{766}. 193°, D^{20}. 0,823, Mol.-Refr. 44,8. Mit Acetylchlorid entsteht das *Acetat* $(C_4H_9)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)$, ziemlich leicht-

flüchtig, von angenehmem Geruch, unl. in W., D^{20}. 0,850, Kp_{770}. 205°. — *Butylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)(CH_2)_3 \cdot CH_3$. B. aus Isovaleraldehyd u. Butylmagnesiumbromid. Farblose, nicht sehr bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{766}. 184°, D^{20}. 0,815. Sein *Acetat*, mit Acetylchlorid entstanden, ist eine angenehm riechende Fl., Kp_{766}. 195°, D^{20}. 0,859.

Das *n. Butylbromid*, Kp. 105°, erhielt Vf. durch Erhitzen von mit HBr k. gesättigtem Butylalkohol im Rohr auf Wasserbadtemperatur oder aus n. u. primärem Butyloxyd auf sonst gleiche Weise mit wss. HBr. Der *Butylalkohol* wurde mit 70% Ausbeute bei fortgesetztem leichten Kochen einer äth. Lsg. von polymerisiertem Formaldehyd und Propylmagnesiumbromid in Ggw. von $ZnCl_2$ erhalten oder mit 60% Ausbeute durch Reduktion von Äthylbutyrat.

Zur Darst. des *n. Valeraldehyds*, $H_3C \cdot (CH_2)_3CH : O$, verwandelt man zuerst das Chlorid der Capronsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, durch Br in sein α-Bromderivat, dieses in die α-Bromcapronsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot COOH$, bei deren Behandlung mit Alkali die α-Oxycapronsäure entsteht. Die trockene Dest. dieser aber liefert den Valeraldehyd. Ausbeute 20%. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 802—10. Jan. 1907. [1/12. 1906.] Löwen. Lab. de chimie générale de l'Univ.)

LEIMBACH.

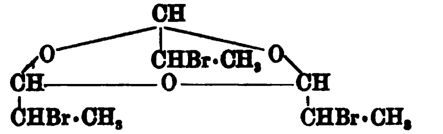
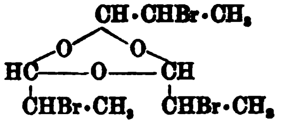
K. Krassuski, *Über die Art der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutylenoxyd.* (Vgl. HENRY, S. 89.) In der Auffassung der Konstitution des aus Isobutylen und HOCl oder aus Isobutylenoxyd und HCl entstehenden *Isobutylenchlorhydrins*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$, besteht Übereinstimmung zwischen KRASSUSKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] **64**. 387; C. **1901**. II. 1249) u. Michael (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2789; C. **1906**. II. 1308), während bezüglich der zu einem Drittel als Nebenprodd. bei der Einwirkung von HCl auf Isobutylenoxyd entstehenden Stoffe MICHAEL ohne weitere experimentelle Stützen die Ansicht vertritt, daß das isomere Chlorhydrin, $(CH_3)_2CClCH_2OH$, vorliege, KRASSUSKI aber von vornherein die Antwort hierauf zurückgestellt hat. Die Arbeiten HENRYS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 523; C. **1906**. II. 1550), der zu einem entgegengesetzten Resultat gelangt, können bei dem Mangel an bestimmten Angaben nicht viel Wert in dieser Frage haben.

Die wiederholte Unters. der Einw. von HCl auf Isobutylenoxyd erbrachte folgendes: Zu 22 g gekühlten *Isobutylenoxyds* (Darst. durch Dest. des aus Isobutylen und HOCl erhaltenen Chlorhydrins (über pulverisiertem KOH) werden 35 g HCl (D. 1,19) tropfenweis zugesetzt, wobei unter energischer Rk. eine homogene Fl. entsteht, die mit geschmolzenem K_2CO_3 neutralisiert wird. Durch Abheben und Ausäthern werden 22 g Öl (theoretisch 33 g) gewonnen, welche 15 g einer Fraktion 125—132° ergaben, welche zu einem wesentlichen Anteil unl. in 300 g W. waren, während das bisher sicher bekannte Chlorhydrin in 5—6 Teilen W. l. ist. Das Unlösliche sd. nach dem Trocknen zum Teil bei 134—140°; es kann das isomere Chlorhydrin nicht sein, da es bei der Dest. über KOH kein Oxyd gab, sondern, dem F. nach zu schließen, dabei unverändert blieb. Das aus Isobutylenoxyd und HCl dargestellte Chlorhydrin ist also nicht rein, sondern enthält neben Kondensationsprodd. des Isobuttersäurealdehyds noch Körper vom Kp. 132—136°. — Leitet man trocknen HCl in Isobutylenoxyd bis zur Sättigung, so entsteht wieder im wesentlichen $(CH_3)_2C(OH)CH_2Cl$, das bei der Dest. mit P_2O_5 C_4H_7Cl liefert, das selbst 2 Br addiert unter B. von $C_4H_7ClBr_2$; die B. von C_4H_7Cl ist aber nur nach der angenommenen Formel des Chlorhydrins möglich (vgl. auch TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 774; C. **1902**. I. 1092). Bei der Einw. des trocknen HCl werden aber ebenfalls nur $^2/_3$ des Chlorhydrins erhalten; es gelang auch hier, unter Ausschluß eines Lösungsmittels ein festes, in W., A., Ä. unl. Nebenprod.

vom F. 142—144° zu isolieren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 238—47. 18/3. [18/2.] Warschau. Univ.) Franz.

J. **Berthaud**, *Über eine neue Bildungsweise der organischen Phosphorverbindungen.* (Bull Soc. Chim de France [4] **1**. 146—48. 20/2. — C. **1907**. I. 628.) Düsterbehn.

Adolf Franke, *Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde.* [II. Mitteilung.] (Vgl. Monatshefte f. Chemie **21**. 205; C. **1900**. I. 1201.) Parapropionaldehyd reagiert mit Br nicht so glatt wie Paraisobutyraldehyd; er gibt mit 1 Mol. Br in CS_2 unter Eis-Kochsalzkühlung 2 isomere Formen des *Parabrompropionaldehyds*, $(C_3H_5OBr)_3$, die wahrscheinlich die cis- u. trans-Verb. darstellen (vgl. I. u. II.) und durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. zu trennen sind.

I.  II. 

Die eine Form [a] bildet ein weißes Krystallpulver (aus A.), F. 112,5°; geruchlos, ll. in Ä. u. w. A., schwerer l. in k. A., unl. in W. Verhält sich chemisch dem Parabromisobutyraldehyd analog; verändert sich mit sd. W. nicht u. reduziert ammoniakalische Silberlsg. und Fehlingsche Lsg. nicht. — Form [b] bildet Prismen, F. 65°, ll. in A. — Durch längeres Erhitzen auf 160° werden beide Formen zu momomerem *α-Brompropionaldehyd* entpolymerisiert; fast farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Fl., deren Dämpfe die Augen heftig angreifen; reduziert Fehlingsche Lsg. schon in der Kälte und scheidet beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlsg. Ag und AgBr ab. Tauscht das Br schon mit k. W. gegen OH aus. Mit Phenylhydrazin entsteht ein gelbes Osazon. — *Paraacetaldehyd* gibt mit Br eine noch nicht rein dargestellte Verb., Zus. ca. C_2H_3OBr, F. unscharf 85°. (Liebigs Ann. **351**. 421—25. 22/2. 1907. [25/6. 1906.] [Aus der Lieben-Festschrift].) Bloch.

V. Grignard u. **J. Reif**, *Über eine neue Darstellungsweise von Aldol und Crotonaldehyd.* Um die B. von Polymeren bei der Darst. des Crotonaldehyds zu verhüten, entziehen Vff. das Aldol in dem Maße seiner B. der weiteren Einw. des Kondensationsmittels durch Ausschütteln mit Ä. — In einen Kolben von ca. 1500 ccm Fassungsvermögen bringt man je 200 g Ä. und Acetaldehyd, welche zuvor auf 0° abgekühlt worden sind, und versetzt das Gemisch unter fortwährendem, kräftigem Schütteln nach und nach mit 75—80 ccm k., etwa 15°/₀ig. Natriumsulfitlsg. unter Einhaltung einer Temperatur von 5—10°. Nach beendigtem Sulfitzusatz schüttelt man weiter, ohne abzukühlen, wodurch die Temperatur auf 25—26° steigt. Man hält die Masse 5—10 Minuten lang auf 26—28° und läßt sie dann, ohne das Schütteln zu unterbrechen, auf 30—32° steigen, womit die Kondensation beendigt ist. Man trennt die wss. Schicht ab, schüttelt sie mit dem gleichen Vol. Ä. aus, wäscht die vereinigten äth. Fll. mit etwas gesättigter $NaHCO_3$-Lsg., trocknet sie über $CaCl_2$ und destilliert den Ä. bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur ab. Man gibt das so gewonnene Aldol in einen 200 ccm-Kolben, welcher mit einem 30—35 cm hohen Destillationsaufsatz versehen ist, und destilliert mit kleiner Flamme. Die Zers. des Aldols beginnt bei gut getrockneten Präparaten bei 84—85°, andernfalls um ca. 10° höher. Die Ausbeute an Crotonaldehyd hängt davon ab, daß die Zers. des Aldols bei gleichbleibender Temperatur und nicht zu schnell (in etwa 3 Stunden) ausgeführt wird. Unter diesen Arbeitsbedingungen entsteht keine Spur

von Polymeren. Ausbeute 48—50% infolge der Leichtflüchtigkeit des Acetaldehyds. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 114—17. 20/2. Lyon. Chem. Inst.) DÜSTERB.

R. Cohn, *Entgegnung auf die Mitteilung von D. Holde und F. Schwarz: Über die Hydrolyse des palmitinsauren Natriums.* (Vgl. S. 799.) Vf. betont, daß man bei der quantitativen Best. der freien NaOH in einer mäßig konz. wss. Lsg. von Seifen (palmitinsaurem Na) und freier NaOH durch Titration mit wss. $^1/_2$-n. HCl unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator nicht bis auf farblos titrieren darf, sondern bis zu dem Augenblick, in dem ein Farbenumschlag von dem ursprünglich bestehenden Tiefrot zu Blaßrosa erfolgt. Selbst unter ungünstigen Bedingungen, bei künstlichem Licht hat der Vf. mit seiner Arbeitsweise ein gutes Resultat erzielt. Eine theoretische Bestätigung seiner Verss. sieht Vf. in einer Arbeit von SALM (S. 502).

Im Anschluß an diese Entgegnung teilt Vf. noch einige Verss. mit, welche zeigen, daß die Anwendung der besprochenen Titration nicht nur auf die Palmitinsäure beschränkt ist, sondern daß dieselbe auch bei SS. mit größerem Mol.-Gew. von der gleichen Reihe $C_nH_{2n}O_2$, bei Stearinsäure und Cerotinsäure zu einem mit der Theorie übereinstimmenden Resultat führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1307 bis 1309. 13/4. [25/2.*] Berlin N. Priv.-Lab.) LEIMBACH.

Herbert Henstock u. **Charles Henry Graham Sprankling**, *α,α,γ-Trimethyl- und α,α,γ,γ-Tetramethyltricarballylsäure und α,γ-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarboxylsäure.* BONE und SPRANKLING haben früher (Journ. Chem. Soc. London **81**. 29; C. **1902**. I. 110. 409) eine Methode zur Darst. von *Alkyltricarballylsäuren* angegeben. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit dahin modifiziert, daß als Lösungsmittel an Stelle von A. Toluol angewandt wurde. Folgende beide Rkk.: 1. Kondensation der Natriumverb. des β-Methylcyanbernsteinsäurediäthylesters mit α-Bromisobuttersäureäthylester und 2. Kondensation der Natriumverb. des β,β-Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylesters mit α-Brompropionsäureester sollten Prodd. liefern, die bei der Hydrolyse α,α,γ-Trimethyltricarballylsäure geben mußten. Es zeigt sich jedoch, daß die Rk. 1. *α,δ-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure* ergibt. Wahrscheinlich spaltet der α-Bromisobuttersäureester zunächst HBr ab, und der entstehende Acrylsäureester kondensiert sich mit der Natriumverb. des β-Methylcyanbernsteinsäureesters nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC\cdot CH(CH_3) \\ C_2H_5OOC\cdot \overset{|}{C}(CN)Na \end{array} + \begin{array}{l} C(CH_3)\cdot COOC_2H_5 \\ \overset{\|}{C}H_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5OOC\cdot CH(CH_3)\quad C(Na)(CH_3)\cdot COOC_2H_5 \\ C_2H_5OOC\cdot \overset{|}{C}(CN)\text{——}\overset{|}{C}H_2 \end{array}$$

Die Rk. 2. liefert dagegen, wie erwartet, *α,α,γ-Trimethyltricarballylsäure.* Die Kondensation der Natriumverb. des β,β-Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylesters mit α-Bromisobuttersäureester liefert ein Prod., aus dem durch Hydrolyse *α,α,γ,γ-Tetramethyltricarballylsäure* entsteht.

α,α,γ-Trimethylcarballylsäure, $C_9H_{14}O_6 = CO_2H\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Die Natriumverb. des β,β-Dimethylcyanbernsteinsäureäthylesters ($^1/_4$ Grammmolekel) wird bei 120° im Wasserstoffstrom getrocknet, dann in 50 ccm Chlf. und mit der berechneten Menge α-Brompropionsäureester u. 100 ccm Toluol + 10 ccm Xylol geschüttelt, bis 105° abdestilliert und der Rückstand 6 Stunden im Rohr auf 150—180° erhitzt. Das als Hauptprod. entstehende dicke, farblose Öl vom Kp. 195 bis 215°, wird durch viertägiges Kochen mit starker Salzsäure verseift. Krystalle aus Chlf., F. 133—134°, sll. in W., A. und Ä., unl. in PAe. *K.* = 0,0145 bei 25°. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid eine fl. *Anhydrosäure.* Silbersalz, $C_9H_{11}O_6Ag_3$. Calciumsalz, $(C_9H_{11}O_6)_2Ca_3\cdot H_2O$, entsteht beim Kochen einer Lsg. des Ammonium-

salzes mit Chlorcalciumlsg. — *α,δ-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $C_9H_{14}O_6$ = $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Entsteht analog der vorstehenden Verb. aus der Natriumverb. des β-Methylcyanbernsteinsäureäthylesters mit α-Bromisobuttersäureäthylester und Hydrolyse des entstehenden Prod. Krystalle aus Chlf. und PAe., F. 107°, sll. in W., A. und Ä., K = 0,0161 bei 25°. Liefert mit Acetylchlorid eine fl. *Anhydrosäure* $C_9H_{12}O_5$. — Silbersalz, $C_9H_{11}O_6Ag_3$. Die S. liefert kein wl. Calciumsalz. Dieselbe S. entsteht, wenn man an Stelle des Bromisobuttersäureesters α-Methylacrylsäureester verwendet. — *α,α,γ,γ-Tetramethyltricarballylsäure*. $C_{10}H_{16}O_6$ = $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Das aus der Natriumverb. des β,β-Dimethylcyanbernsteinsäureäthylesters mit α-Bromisobuttersäureäthylester wie oben erhaltene Prod. vom Kp_{35}. 190—215° wird hydrolysiert. Krystalle aus Chlf., F. 140°, sll. in W., A., Ä. u. Bzl., unl. in PAe., K. = 0,01505. Silbersalz, $C_{10}H_{13}O_6Ag_3$. — Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}O_6)_2Ca_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$, nach dem Trocknen bei 100°. Liefert mit Acetylchlorid eine *Anhydrosäure*. Krystallinische M., F. 132°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 32. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 354—60. März. Manchester. Victoria-Univ.) POSNER.

Richard Pribram, *Über das optische Drehungsvermögen des Jodoniumtartrats.* Die Lsgg. der Tartrate organischer Basen zeigen durchwegs eine größere Drehung, als eine Weinsäurelsg. von gleichem Weinsäuregehalt. Auch aus *Diphenyljodoniumhydroxyd* und Weinsäurelsg. hergestelltes Jodoniumtartrat dreht erheblich stärker rechts (vgl. Tabelle), während *Tallium*, dem sich sonst die Jodoniumverbb. analog verhalten, wohl in verd. Lsgg. die Drehung der Weinsäure erhöht, in konz. dagegen erheblich vermindert.

% Jodoniumtartrat	$[\alpha]_D^{25}$	% Weinsäure	$[\alpha]_D^{25}$
7,125	1,30	1,506	0,65
5,887	1,02	1,244	0,55
4,612	0,76	0,996	0,45
3,667	0,53	0,777	0,37
2,945	0,39	0,623	0,29.

(LIEBIGS Ann. **351**. 481—85. 22/2. 1907. [30/10. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Methode zur Synthese der nicht substituierten β-Ketonsäurenitrile.* Die β-substituierten, β-aminosubstituierten Acrylsäurenitrile (S. 562 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 553; C. **1906**. II. 1842) spalten sich unter dem Einfluß von SS., am besten von äth.-alkoh. Oxalsäurelsg., in Amin und β-Ketonsäurenitril:

$$C_5H_{10}N \cdot C(C_5H_{11}):CH \cdot CN + H_2O = C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + C_5H_{10}NH.$$

Die nicht substituierten β-Ketonsäurenitrile sind in wss. Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlsgg. völlig l. und werden aus diesen Lsgg. durch SS. wieder gefällt. Die alkoh. Lsg. der Ketonsäurenitrile wird durch $FeCl_3$ schwach weinrot gefärbt. Mit den Hydrazinen bilden die Ketonsäurenitrile die gleichen *Pyrazolonimine*, wie die Acetylensäurenitrile (S. 738). — *Caproylacetonitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp_{14}. 126—128°, D^{15}. 0,9414. *Heptylacetonitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp_{18}. 137—141°, D^{15}. 0,9375. *Benzoylacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, F. 80°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 491—93. [4/3*.].) DÜSTERBEHN.

Victor Herbert Veley, *Die Affinitätskonstanten der Aminocarbon- und Aminosulfosäuren, bestimmt mit Hilfe von Methylorange.* (Journ. Chem. Soc. London **91**. 153—75. Febr. — C. **1907**. I. 403.) SACKUR.

Carl Neuberg, *Die Spaltung der Raffinose in Rohrzucker und α-Galaktose.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 440—53. April. — C. **1907**. I. 1320.) RONA.

Carl Neuberg und **Fritz Marx**, *Der Nachweis kleiner Mengen von Raffinose.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 453—56. April. — C. **1907**. I. 1321.) RONA.

Carl Neuberg und **Fritz Marx**, *Die Verwendung von metallischem Calcium zu Reduktionen in der Zuckerreihe.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 456—61. April. — C. **1907**. I. 1321.) RONA.

Egidio Pollacci, *Über heftige Explosionen von Blausäure und über die Natur der dabei entstehenden Produkte.* Bereits 1861 hat CAMPANI über eine Explosion von HCN u. über die B. einer schwarzen Substanz dabei berichtet. Ähnliche Beobachtungen machte auch Vf. bereits 1862, während E. BELLONI feststellte, daß offizinelle HCN (10%ig.) niemals explodiert, sondern nur 92—93%ige. Die von BELLONI bei Carlo Erba in Mailand beobachteten Explosionen hatten im Winter stattgefunden, obwohl die HCN in starken blauen Flaschen im Dunkeln, in Sand eingebettet, aufbewahrt worden war. Vf. hat nun seine früheren Unterss. wieder aufgenommen, um die Natur der bei heftiger Explosion der HCN entstehenden schwarzen M., die durchaus verschieden von der bereits vielfach untersuchten, bei allmählicher Zers. auch von verd. HCN entstehenden, weniger schwarzen Verb. ist, aufzuklären. Beim Erhitzen liefert die schwarze M. HCN u. NH_3, sie besteht nur aus polymerisierter HCN, das NH_3 entsteht durch Zers. eines Teiles der HCN. Die wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht wasserfrei erhältliche Verb. ergab bei der Analyse auf HCN stimmende Zahlen. Erst bei längerem Erhitzen auf etwa 500° verflüchtigt sich die Substanz vollständig, wobei bis zuletzt immer die Rk. von HCN und NH_3 nachzuweisen war. Beim allmählichen Erhitzen der schwarzen M. beobachtet man zunächst die B. kleiner Wassertröpfchen, dann die eines Dampfes, der sich als weiße Krystallmasse kondensiert und als Ammoniumcarbonat erwies. Man muß also annehmen, daß bei der heftigen Explosion von HCN sich zunächst Cyanursäure, das Trimere der Cyansäure, bildet, und daß diese letztere S. daraus in der Wärme wieder entsteht. Durch Einw. von Wasserdampf zerfällt die S. dann in NH_3 und CO_2, bezw. Ammoniumcarbonat. (Boll. Chim. Farm. **46**. 237 bis 244. März. 1907. [Dez. 1906.] Pavia. Chem.-pharm. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Gilbert T. Morgan und **Frances M. G. Micklethwait**, *Einfluß der Substitution auf die Bildung der Diazoamino- und Aminoazoverbindungen.* VI. Teil. *Die teilweise methylierten 4,6-Diamino-m-xylole.* Um den Einfluß der Substitution auf die B. von *o-Aminoazoverbb.* zu studieren, haben die Vff. *Diamino-m-xylol* schrittweise methyliert und die Einw. von Diazoniumsalzen auf die Prodd. untersucht. — *Methyl-4,6-diamino-m-xylol* liefert wie das unmethylierte Diamin Azoderivate, während *as-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol* u. *Trimethyl-4,6-diamino-m-xylol* beständige Diazoamine und nur Spuren von Azoverbb. gaben.

Toluol-p-sulfonyl-4-amino-6-nitro-m-xylol, $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)(NH\cdot SO_2C_7H_7)$. Durch 20-stdg. Erhitzen von 20 g 6-Nitro-4-amino-m-xylol (F. 123°) mit 43 g Toluol-p-sulfonylchlorid in Pyridin. Hellgelbe Krystalle aus A. F. 192°. — *Toluol-p-sulfonyl-4-methylamino-6-nitro-m-xylol*, $C_{16}H_{18}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)N(CH_3)SO_2C_7H_7$. Aus vorstehender Verb. durch Methylierung mit CH_3J und Soda in A. Farblose, prismatische Krystalle. F. 135—136°. — *4-Toluol-p-sulfonyl-4-methyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{16}H_{20}O_2N_2S = NH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)SO_2C_7H_7$. Aus vorstehender Verbindung durch Reduktion mit Eisen und verd. Eg. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}O_2N_2S,HCl$. Farblose Prismen aus saurer Lsg. F. 225°. Gibt ein wl. Chloro-

platinat. — *Acetylverb.* Farblose Nadeln aus Bzl., F. 176°. — *Azo-β-naphtholverb.*, $C_7H_7SO_2N(CH_3)C_6H_2(CH_3)_2N_2C_{10}H_6OH$. Rote Nadeln aus A. oder Eg., F. 177—178°. *Methyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_9H_{14}N_2$. Aus der oben beschriebenen Toluolsulfonylverb. (3,5 g Chlorhydrat) mit starker Salzsäure im Rohr auf 120—130°. Farblose Krystalle, F. 57°, Kp$_{10}$. 166—167°. Das Chlorhydrat liefert mit 2 Mol. salpetriger S. ein l. Nitrosodiazoniumchlorid, aus dem die *Azo-β-naphtholverb.*, $C_{19}H_{18}O_2N_4$ = $NO\cdot N(CH_3)C_6H_2(CH_3)_2N_2C_{10}H_6OH$ entsteht. Rote Prismen aus Bzl., F. 195—196°.

6-Nitro-4-dimethylamino-m-xylol, $NO_2C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylolbromhydrat (3 g) mit 12 ccm Methylalkohol bei 160°. Öl. — Pikrat, $C_{16}H_{17}O_9N_5$. Krystalle, F. 170—173° unter heftiger Zers. Die Base liefert bei der Reduktion mit Zinn u. Salzsäure *as-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{10}H_{16}N_2$ = $(CH_3)_2NC_6H_2(CH_3)_2NH_2$. Dickes, farbloses Öl, Kp$_{21}$. 149—150°. — *Benzoylverb.*, $(CH_3)_2NC_6H_2(CH_3)_2\cdot NHCO\cdot C_6H_5$. Farblose Platten aus A. + PAe., F. 123°. Die Diaminoverb. reagiert mit 1 Mol. salpetriger S. u. liefert ein l. Diazoniumsalz, aus dem die *Azo-β-naphtholverb.*, $C_{20}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N_2C_{10}H_6OH$, entsteht. Prismatische Krystalle aus Bzl., F. 140—142°. — *Benzolsulfonyl-as-dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{16}H_{20}O_2N_2S$. Aus as-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol u. Benzolsulfochlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Nadeln aus A., F. 112—113° (daneben entstand infolge einer Verunreinigung der verwendeten Base *Dibenzolsulfonylmethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2$. Farblose Prismen aus A., F. 136—138°). — *Benzolsulfonyltrimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{17}H_{22}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)SO_2C_6H_5$. Aus vorstehender Benzolsulfonylverb. durch 9-stdg. Kochen mit Jodmethyl und alkoh. KOH. Farblose Nadeln aus A., F. 122—123°. Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 130—150° *Trimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{11}H_{18}N_2$. Farblose Krystalle, F. 40—42°, Kp$_{15}$. 145°. Liefert mit salpetriger S. ein *Nitrosamin*, Fast farblose Krystalle, F. 45°.

Methyl-4,6-diamino-m-xylol liefert mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in kleiner Menge die *Azoverb.* $C_{15}H_{17}O_2N_5$ = $NO_2C_6H_4N_2C_6H(CH_3)_2(NH_2)NHCH_3$. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}O_2N_5,HCl$. Rotbraune, krystallinische Fällung, F. 199—202°. Bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht aus as-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid *p-Nitrobenzoldiazo-as-dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{16}H_{19}O_2N_5$ = $NO_2\cdot C_6H_4N_2\cdot NHC_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)_2$. Gelbbrauner Nd., der sich nicht umkrystallisieren ließ. F. 135—140° unter heftiger Zers. Trimethyl-4,6-diamino-m-xylol liefert analog *p-Nitrobenzoldiazotrimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{17}H_{21}O_2N_5$ = $NO_2C_6H_4N_2\cdot N(CH_3)C_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)_2$. Braunroter Nd. Rotgelbe Krystalle aus A., F. 108—115° unter heftiger Zers. Analog entsteht mit Toluol-p-diazoniumchlorid *Toluol-p-diazotrimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{18}H_{24}N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4N_2\cdot N(CH_3)C_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)_2$. Gelbliche Platten aus PAe. + A., F. 70—71°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 28. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London 91. 360—71. März. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

Emm. Pozzi-Escot, *Synthese der tertiären Amidine: Phenylamidoäthanoxyphenyliminophenylaminomethan.* Behandelt man die Phenylthiohydantoinsäure, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot COOH$, mit Anilin, so entsteht das Phenylamidoäthanoxyphenyliminophenylaminomethan, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, kleine, weiße Krystalle, F. 289°. Zunächst erfolgt Substitution an der freien Iminogruppe unter Abspaltung von NH_3, dann geht die Säuregruppe in Amid über, endlich wird durch das Reaktionswasser der S unter Entw. von H_2S durch O ersetzt. Die Zwischenprodd. lassen sich isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 487—88. [4/3*.].) DÜSTERBEHN.

William Bradshaw Tuck, *Die Konstitution der Oxyazoverbindungen.* Ver-

schiedene Autoren haben bewiesen, daß die Äther aller Oxyazoverbb. u. die Benzoylderivate der p-Verbb. Azostruktur besitzen, daß dagegen die Benzoyl-o-hydroxyazoverbb. Chinonhydrazonkonfiguration zeigen. Die chemischen Methoden haben bisher versagt, bezüglich der Konstitution der freien Hydroxyazoverbb. Sicherheit zu schaffen. Da das Absorptionsspektrum des Azobenzols von dem für Chinone charakteristischen Spektrum sehr verschieden ist, hat Vf. mehrere Oxyazoverbb. spektrographisch untersucht. Die Absorptionsspektren der p-Hydroxyverbb. stimmen sehr genau mit denen ihrer Derivate überein, u. Salzsäure bewirkt die gleiche charakteristische Veränderung in den Spektren der phenolischen Verbb. und ihrer Äthyläther. Dies zeigt, daß die Konstitution in beiden Fällen ähnlich ist, d. h., daß auch die freien Hydroxyverbindungen die Azoform besitzen. Die Äther der o-Verbb. stimmen ebenfalls mit den p-Verbb. überein, aber die Benzoylderivate gleichen dem Benzochinonbenzoylphenylhydrazon. Das Resultat bestätigt die früher (Journ. Chem. Soc. London **89**. 982; C. **1906**. II. 495) aufgestellte Hypothese für die Farbe des Azobenzols.

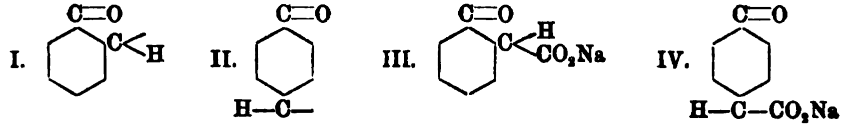
Es werden die Absorptionsspektren folgender Verbb. in Form von Kurven mitgeteilt: *p-Benzolazophenol*, *p-Benzolazophenetol*, *Benzoyl-p-benzolazophenol*, *p-Benzolazo-m-kresol*, *p-Benzolazo-m-kresetol*, *Azobenzol*, *p-Benzochinonbenzoylphenylhydrazon*, *o-Benzolazo-p-kresol*, *o-Benzolazo-p-kresetol*, *Benzoyl-o-benzolazo-p-kresol*, *p-Toluolazo-p-kresol*, *p-Toluolazo-p-kresetol* u. *Benzoylazo-p-kresetol*. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 58—59. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 449—57. März. London. Univ. Coll. Spectroscop. Lab.) POSNER.

Karl Brunner, *Über den chemischen Prozeß der Synthesen durch die Aufnahme von Kohlensäure.* Im allgemeinen lassen sich Synthesen mit Hilfe von CO_2 nur dann erreichen, wenn Metalle wie K oder Na, für sich oder als Amalgam, zugegen sind, oder wenn CO_2 mit Metallalkylen u. ähnlichen, kräftig reduzierenden Alkaliverbb. zusammentrifft. Dies ist dadurch begründet, daß vor der Verkettung des CO_2-Kohlenstoffs mit dem organ. Radikal gewissermaßen eine Reduktion des CO_2 eintreten muß. Bei verschiedenen Rkk., besonders der *Salicylsäuresynthese* nach KOLBE und der Einführung von Carboxyl in Phenole u. aromatische SS. durch Erhitzen mit Kaliumcarbonat, bezw. Dicarbonat u. W. ist die Annahme einer metallorganischen Verb. unzulässig. (Literaturzusammenstellung siehe Original.) Letzteres Verf. scheint von dem KOLB-SCHMITTschen bezüglich der Versuchsbedingungen u. des Resultats prinzipiell verschieden, ist es aber in Wirklichkeit nicht. Phenole, besonders mehrwertige, bilden wie mit Na u. NaOH auch beim Erwärmen mit K_2CO_3 u. dem z. T. in CO_2 u. Carbonat dissoziiertem Dicarbonat Alkaliphenolate. Die Überführung der Phenolate in Salze von Carbonsäuren gelingt bei Phenolen mit 2 m-ständigen OH-Gruppen schon unter 100°, bei Resorcin z. B. schon mit sd. Dicarbonatlsg. im offenen Gefäß; bei Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin sind mindestens 130° erforderlich, was bei wss. Lsgg. die Anwendung geschlossener Gefäße bedingt. Diese lassen sich indes durch Verwendung eines erst bei höherer Temperatur siedenden Lösungsmittels für Phenole und Carbonate umgehen; am besten eignet sich Glycerin, das eine Steigerung der Temperatur bis 200° im offenen Gefäß zuläßt. Vf. gelangt zu folgender einfachen Vorschrift zur *Darst. aromatischer Carbonsäuren*: Man mischt einen Teil des entspr. Phenols mit 2 Tl. Glycerin (D. 1,26) u. 2 Tln. gepulverten Kaliumdicarbonats in einer Kupferflasche und erhitzt mehrere Stunden im CO_2-Strom in einem Trockenapp. nach VICTOR MEYER, löst dann die Mischung in h. W., übersättigt nach dem Erkalten mit HCl und trennt die S. vom unveränderten Phenol durch Ausschütteln mit Ä.

Phenol liefert bei 12-stdg. Erhitzen auf 180° (Heizfl. Anilin) 50% eines Gemisches von *Salicylsäure* und *p-Oxybenzoesäure*, *o-Kresol* gibt 35% *β-Kresotinsäure*, *Brenz-*

catechin gegen 50% *Brenzcatechincarbonsäure* (vergl. PRAXMARER, S. 812); *Resorcin* geht durch 18-stdg. Erhitzen auf 210° (Heizfl. Äthylbenzoat) vollständig in Carbonsäuren über, die neben *β*- und wenig *γ-Resorcylsäure* viel *Resodicarbonsäure* enthalten. Erhitzt man dagegen Resorcin mit 2 Tln. $NaHCO_3$ und 2 Tln. Glycerin 6 Std. auf 135° (Heizfl. Xylol), so erhält man 40% einer fast ausschließlich aus *γ-Resorcylsäure* bestehenden Carbonsäure. *Hydrochinon* gibt bei 12-stdg. Erhitzen auf 180° mit 2 Tln. Glycerin und 2 Tln. $KHCO_3$ 50—60% eines Gemisches von *Oxysalicylsäure* u. einer wl. Dicarbonsäure; letztere entsteht in besserer Ausbeute durch 16-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrochinon, 6 g K_2CO_3, 30 g $KHCO_3$, 20 g Glycerin u. 1 g Natriumsulfit auf 210° und wurde vom Vf. durch Esterifizierung (HERRMANN, LIEBIGs Ann. **211**. 335) u. Reduktion (v. BAEYER, LIEBIGs Ann. **211**. 329) als *p-Dioxyterephthalsäure* identifiziert. — *Phloroglucin* gibt mit K_2CO_3 und Glycerin im CO_2-Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur *Phloroglucincarbonsäure*; bei 180° entstehen 50% einer Säure, die wahrscheinlich eine Dicarbonsäure enthält. — *Gallussäure* gibt bei 12-stdg. Erhitzen auf 180° *Gallocarbonsäure*.

Die Annahme der intermediären B. von phenylkohlensauren Salzen bei der Einw. von CO_2 auf Alkaliphenolate ist durch TIJMSTRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1375; C. **1905**. I. 1465) hinfällig gemacht worden; aber auch die B. von Phenolnatrium-o-carbonsäure ist unwahrscheinlich, da hiernach ein freies Carboxyl neben Natriumoxyd bestehen soll, und eine S. entsteht, die sich in wss. Lsg. in die Ionen H^+ und $(NaO)C_6H_4\cdot CO_2^-$ spaltet. Vf. nimmt folgendes an: Bei der Einw. von CO_2 auf Phenolnatrium (-kalium) wird diesem Na unter B. der Gruppe $—CO_2Na$ entzogen; diese verbindet sich bei niederer Temperatur u. Ausschluß von W. mit dem Rest C_6H_5O zu phenylkohlensaurem Na, das aber beim Erwärmen in C_6H_5ONa und CO_2 zerfällt. Letzteres entweicht beim Arbeiten in offenen Gefäßen; bei Anwendung eines geschlossenen Digestors oder fortwährendem Zuführen von CO_2 unter Erwärmen tritt die Gruppe $—CO_2Na$ nicht an den O des Restes $C_6H_5O—$, sondern wegen der Fähigkeit der Phenole, von Verbb. des tertiären Sechsrings in solche mit partiell sekundärem Ring überzugehen, wodurch der O ketonartig gebunden wird und an dem o- oder p-C-Atom nach I. oder II. eine freie Affinität auftritt, direkt an den C, so daß Salze wie III., bezw. IV. (bei K) entstehen; Salz III. stellt



vermutlich die Phenolnatrium-o-carbonsäure von TIJMSTRA dar. Wird seine Dissoziation in C_6H_5ONa u. CO_2 durch überschüssiges CO_2 unter Druck verhindert, so lagert es sich in Salicylat um; wird hingegen, wie beim bloßen Zuleiten von CO_2, die Dissoziation nicht völlig zurückgedrängt, so wirkt C_6H_5ONa unter B. von freiem Phenol u. Salicylat ein.

Bei den Polyphenolen und Phenolcarbonsäuren verläuft wahrscheinlich der Prozeß ähnlich. Die neutralen Na-Salze der Carbonsäuren zers. K_2CO_3; Natriumsalicylat gibt z. B. mit K_2CO_3 u. Glycerin bei 170—180° unter CO_2-Entw. basisch salicylsaures Na; dieses geht in eine Phenoldicarbonsäure über, die in gleicher Weise noch die B. der Oxytrimesinsäure zuläßt, wobei der Prozeß stehen bleibt, da alle o- und p-Stellungen besetzt sind. — Von demselben Gesichtspunkte aus läßt sich auch die B. von Carbonsäuren aus metallorganischen Verbb. und CO_2 erklären. (LIEBIGs Ann. **351**. 313—31. 22/2. 1907. [11/6. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) BLOCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Wirkungen des Phosphorpentachlorids und -pentabromids auf die Äther der Phenole.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 851—55. Jan. 1907. [14/12. 1906.] Loewen. — C. **1907**. I. 546.)
LEIMBACH.

W. Tschechowitsch, *Über den sauren Phthalsäureester des β-Methylcyclohexanols.* Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf β-Methylcyclohexanol kann man leicht zum Heptanaphthylen gelangen (vgl. W. MARKOWNIKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 1049; C. **1904**. I. 1346). In der vorliegenden Arbeit soll das Zwischenprod. dieser Rk., der *saure Phthalsäureester des Methylcyclohexanols* näher beschrieben werden. 50 g des Alkohols werden mit dem $1^1/_2$-fachen der von der Theorie erforderten Menge Phthalsäureanhydrid 17 Stunden lang erhitzt. Hieraul löst man das Reaktionsprod. in warmer 10%ig. Soda, entfernt die harzigen Prodd. durch Ä. und säuert mit verd. Eg. an; die hierbei ausfallende braune Masse wird durch Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von PAe. und Bzl. (4 : 1) gereinigt. Der saure Ester bildet monokline (SSURISNOW) Prismen vom F. 89,5—90,5° u. $[\alpha]_D$ = 8,68° (bei c = 16,37); ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in PAe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 6—8. 20/3. 1907. [13/4. 1904.] Moskau. Univ.-Lab.)
LUTZ.

W. Markownikow u. **W. Smirnow**, *Über einige Derivate des β-Methylcyclohexanons.* Die Arbeit wurde behufs Darst. eines leicht zugänglichen Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Hexahydro-m-toluylsäure unternommen. Am geeignetsten hierfür erschien die dem β-Methylcyclohexanon entsprechende Oxysäure. β-Methylcyclohexanon gibt mit KCN eine krystallinische Masse, welche sich beim Stehen an der Luft zers. Wird diese M. mit einer schwachen S. unter Abkühlung bearbeitet, so erhält man das *Cyanhydrin des β-Methylcyclohexanons*, $C_8H_{13}ON$ (I.);

I. II. III.

große, rhombische (WERNADSKI) Krystalle vom F. 63—64°; ist in alkoh. Lsg. linksdrehend. Das Cyanhydrin sublimiert schon bei Wasserbadtemperatur und ist mit Wasserdämpfen unter Zers. in HCN und das Keton flüchtig. Es ist in W. l. Beim Erhitzen mit konz. HCl oder verd. H_2SO_4 entstehen noch nicht näher identifizierte Prodd.; die entsprechende Oxysäure bildet sich nur in geringen Massen. Jedoch kann man auf anderem Wege zu guten Ausbeuten an dieser Verb. gelangen. Zu dem Behufe löst man das Cyanhydrin unter Abkühlung auf —15° in 3 Tln. konz. H_2SO_4. Nach 24 Stdn. verdünnt man mit k. W. und erhält einen weißen Nd. des *Amids*, $C_{18}H_{15}O_2N$ (II.), in fast theoretischer Ausbeute; glänzende Täfelchen (aus h. Bzl.) vom F. 120—121°; eine krystallinische Quecksilberverb. ist leicht zu erhalten. Aus dem Amid entsteht beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (D. 1,32) leicht die entsprechende *Oxysäure*, $C_8H_{14}O_3$ (III.); glasartige M. vom Kp_{12}. 163—166°; Kp_{753}. 260—270° unter teilweiser Zers.; ll. in W. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Von den Salzen krystallisiert nur das Na-Salz gut; $AgC_8H_{13}O_3$ wurde analysenrein dargestellt. Die S. besteht offenbar aus zwei isomeren Verbb., denn bei 3-stünd. Erhitzen mit der molekularen Menge Anilin erhält man aus ihr zwei *Anilide* von den FF. 90—91° u. 118,5—119,5°. Diese sind durch h. PAe. zu trennen, da das niedrigschmelzende Anilid in diesem Lösungsmittel leichter l. ist, als das hochschmelzende. Beide Verbb. sind linksdrehend. Die Vff. haben auch versucht, die Oxysäure durch Erhitzen mit rotem P u. HJ zu Hexahydro-m-toluylsäure zu reduzieren, bisher jedoch ohne Erfolg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1—6. 20/3. Moskau. Univ.-Lab.)
LUTZ.

William Henry Perkin jun. u. George Tattersall, *Versuche über die Synthese der Terpene. X. Teil. Synthese des Carvestrens und seiner Derivate.* (Forts. von S. 566.) Läßt man auf *Cyclohexanon-3-carbonsäureäthylester* Magnesiummethyljodid einwirken, so erhält man neben einem neutralen Öl (s. weiter unten) *Methylcyclohexanol-3-carbonsäure*, deren Lacton durch Behandlung mit HBr und Wiederabspaltung von HBr *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-carbonsäure* liefert. Aus dieser Säure entsteht mit Magnesiummethyljodid *Dihydrocarvestrenol* oder *Δ^1-m-Menthenol*, das mit Kaliumdisulfat das zugehörige Terpen, nämlich *Carvestren*, liefert. Aus dem oben erwähnten neutralen Öl wurde *Dihydrocarvestrenol*, *Tetrahydrocarvestrendiol* und dessen Anhydrid, *m-Cineol*, erhalten.

cis-Cyclohexanol-3-carbonsäure (*γ-Hydroxyhexahydrobenzoesäure*), $C_7H_{12}O_3$ (I.). 40 g m-Hydroxybenzoesäure in 1 l sd. A. werden mit 150 g Natrium möglichst schnell reduziert. Harte Krystallkrusten aus Ä., F. 130—132°. Aus den Mutterlaugen kann durch Veresterung mit A. und 4% HCl noch *Cyclohexanol-3-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_3$, gewonnen werden, Kp_{30}. 147°, der ein Gemisch von viel Cis- und wenig Trans-Modifikation darstellt, und aus dem durch Verseifung noch krystallinische Cis-S. und ein Sirup erhalten wurde. Destilliert man diesen Sirup langsam bei 30 mm Druck, so geht bei 125—130° Cis-Säurelacton und bei 195° Trans-Säure über. — *Cis-Cyclohexanol-3-carbonsäurelacton*, $C_7H_{10}O_2$. Nadeln aus PAe. Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure *Cis-3-Bromcyclohexancarbonsäure*, $C_7H_{11}O_2Br$ (II.). Krystalle, F. 62—63°. — *Trans-Cyclohexanol-3-carbonsäure*, $C_7H_{12}O_3$ (I.). Farblose Krusten aus Ä., F. 119—120°, ll. in W. und A., wl.

I. $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$ II. $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH_2}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2H$

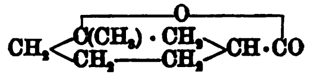
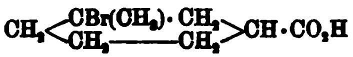
in Ä. Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° *Trans-3-Bromcyclohexancarbonsäure*, $C_7H_{11}O_2Br$ (II.). Vierseitige Platten aus Bzl., F. 167°, ll. in A. u. Chlf. Erhitzt man diese S. 1 Stde. mit Diäthylanilin, so entsteht *Δ^3-Cyclohexencarbonsäure* (*Δ^3-Tetrahydrobenzoesäure*), $C_7H_{10}O_2$ (III.), Kp_{30}. 133°. Erstarrt leicht in einer Kältemischung. Gibt in Chlf. mit Brom *3,4-Dibromcyclohexancarbonsäure*, $C_7H_{10}O_2Br$. Farblose Platten aus Ameisensäure, F. 86°.

Cyclohexanon-3-carbonsäure (*γ-Ketohexahydrobenzoesäure*), $C_7H_{10}O_3$ (IV.). 50 g

III. $CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CH_2}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2H$ IV. $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CH_2}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2H$

Cis-Cyclohexanol-3-carbonsäure in 200 g Wasser werden bei 45° mit 70 g Kaliumdichromat und 50 ccm H_2SO_4 in 300 ccm W. oxydiert. Die S. wurde über den Ester gereinigt. Prismen oder Krusten aus Bzl., F. 75—76°, Kp_{30}. 205°, ll. in W., A. u. Bzl., wl. in PAe. — $C_7H_9O_3Ag$. Kleine Nadeln aus W. *Äthylester*, $C_9H_{14}O_3$, Fl., Kp_{18}. 138° (die Angabe von Einhorn [Liebigs Ann. **291**. 303] Kp_{18}. 170—180° ist falsch). — *Cyclohexanonoxim-3-carbonsäure*, $C_7H_{11}O_3N$. Aus 2 g S., 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 g KOH in W. Krystallinische Krusten aus Ä., F. 170°. — *Cyclohexanonsemicarbazon-3-carbonsäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$. Krystallinisches Pulver aus A. oder W., F. 182—183°, wl. in A. u. W. — Es wurde auch versucht, die Cyclohexanon-3-carbonsäure nach der von Baeyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2178) angegebenen Methode darzustellen, jedoch mit weniger gutem Erfolge. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht: *Hydroxyterephthalsäuredimethylester*, $C_{10}H_{10}O_5$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 96°. Aus diesem Ester wurde *Cyclohexanon-3,6-dicarbonsäure* dargestellt, und diese S. ergab beim Kochen mit Wasser neben der ll. Cyclohexanon-3-carbonsäure die wl. *$\Delta^{1,4}$-Cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure* (*$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephthalsäure*), $C_8H_8O_4$. Krystallinische M. aus Eg. — *Dimethylester*, F. 130°. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. KOH intensiv gelb.

Behandelt man Cyclohexanon-3-carbonsäureäthylester (50 g) mit Magnesiummethyljodid (15 g Mg), zers. mit verd. Salzsäure und kocht das Prod. eine Stunde mit methylalkoh. KOH (50 g KOH), so erhält man beim Verdünnen mit W. ein neutrales Öl (s. weiter unten) und eine dicke, sirupöse S., die durch Dest. bei 20 mm Druck in das Lacton übergeführt wird. — *Cis-1-Methylcyclohexanol-3-carbonsäurelacton*, $C_8H_{12}O_2$ (V.). Farbloses Öl, Kp_{20}. 145°, Kp_{100}. 170—171°. Liefert beim Lösen in rauchender Bromwasserstoffsäure *1-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure*, $C_8H_{13}O_2Br$ (VI.). Farbloser Sirup. Hieraus entsteht mit 3 Vol. Pyridin bei 100°

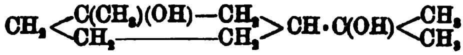
V.  VI. 

(2 Stdn.) *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_2$ (VII.). Farbloses Öl. Kp_{20}. 140—142°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{16}O_2$. Aus 25 g S. mit 250 ccm A. u. 20 ccm H_2SO_4 beim Stehen und Kochen. Kp_{30}. 128°.

Läßt man auf 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-carbonsäureäthylester (30 g) Magnesiummethyljodid (12 g Mg) einwirken, so entsteht *Dihydrocarvestrenol* (*Δ^1-m-Menthenol-8*), $C_{10}H_{18}O$ (VIII.). Dickes, farbloses Öl, Kp_{20}. 105—108°. Die Lsg. in Essigsäure-

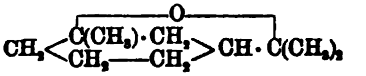
VII. VIII.

anhydrid gibt mit einem Tropfen H_2SO_4 zuerst violette, dann methylenblaue Färbung. $D^4{}_4$. 0,9338, $D^{15}{}_{15}$. 0,9257. Refraktionsvermögen: μ_α = 1,47521, μ_β = 1,48532, μ_γ = 1,49144. Liefert beim Kochen mit Kaliumdisulfat *Carvestren* (*$\Delta^{1,8(9)}$-m-Menthadien*), $C_{10}H_{16}$ (IX.). Öl, Kp_{750}. 178—179°. Riecht citronenähnlich. Die Lsg. in Essigsäureanhydrid gibt mit einem Tropfen H_2SO_4 tiefblaue Färbung. Oxydiert sich an der Luft. Ist identisch mit dem Carvestren von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3485). Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}$,2HCl. Nadeln aus Methylalkohol, F. 52,5°. — Dihydrobromid, $C_{10}H_{16}$,2HBr. Prismatische Nadeln aus Methylalkohol, F. 48—50°. Schüttelt man 10 g Dihydrocarvestrenol mit 350 ccm 5%ig. Schwefelsäure und läßt 10 Tage stehen, so erhält man *Cis-Tetrahydrocarvestrendiol* (*Cis-m-Menthan-1,8-diol*), $C_{10}H_{20}O_2$ (X.). Nadeln aus trocknem Ä., F. ca. 90°, sll.

IX. X. 

in W. Löst man Cis-Tetrahydrocarvestrendiol in bei 0° mit HBr gesättigtem Eg., so entsteht *Trans-Carvestrendihydrobromid*. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 48—49°. Löst man 5 g dieses Dihydrobromids in 50 g k. Eg. und versetzt allmählich mit 10 g Silberacetat unter Kühlung, so erhält man ein öliges Acetat, das mit methylalkoh. KOH *Trans-Tetrahydrocarvestrendiol*, $C_{10}H_{20}O_2$ (X.), liefert. Nadeln aus PAe., F. 126—127°, sll. in W., A. und Ä., wl. in k. PAe.

Fraktioniert man das oben erwähnte, bei der Darst. des Cis-1-Methylcyclohexanol-3-carbonsäurelactons als Nebenprod. erhaltene neutrale Öl, so erhält man folgende drei Fraktionen: Cis-Tetrahydrocarvestrendiolanhydrid, Kp_{20}. 85—95°, Dihydrocarvestrenol, Kp_{20}. 95—129°, und Trans-Tetrahydrocarvestrendiol, Kp_{20}. 130 bis 150°. — Das *Cis-Tetrahydrocarvestrendiolanhydrid* (*m-Cineol*), $C_{10}H_{18}O$ (XI.), bildet ein Öl vom Kp. 177—178°. Liefert mit HBr in Eg. in der Kälte hauptsächlich Cis-Carvestrendihydrobromid neben wenig Trans-Verb. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 66. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 480—504. März. Manchester. Victoria Univ.)

XI. 

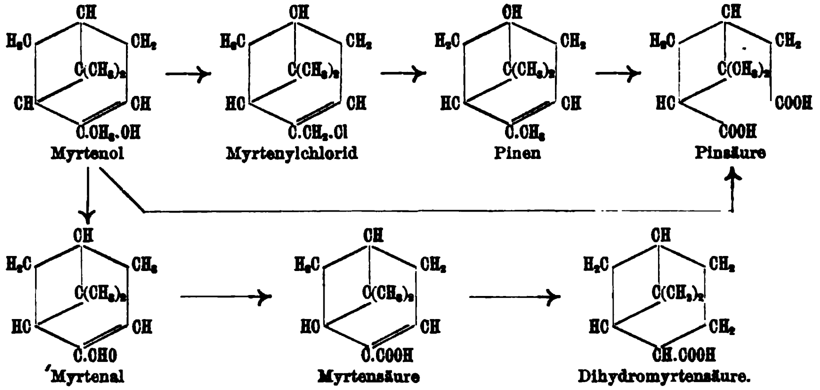
POSNER.

F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Über das Myrtenol, einen primären Alkohol $C_{10}H_{16}O$ aus dem ätherischen Öl von Myrtus communis L.* Die *Myrte* enthält in allen ihren Teilen, besonders aber in den Blüten und Blättern, ein angenehm riechendes, ätherisches Öl; praktische Bedeutung hat jedoch nur das aus den Blättern durch Dest. mit Wasserdampf zu ca. 0,3% erhältliche Prod., dessen D. zwischen 0,89—0,918 schwankt, während das [α_D] zwischen +10° und +32° variiert. — Als „*Myrtol*" gelangt ein rektifiziertes Myrtenöl in den Handel, welches die um 170° sd. Anteile des Rohöls darstellt und vielfach medizinisch (ähnlich wie Eucalyptol) verwendet wird. In ihm sind *d*-Pinen und Dipenten, sowie als O-haltige Komponente das Cineol nachgewiesen. — Die bei der Fabrikation des Myrtols sich ergebenden höher sd. Nebenprodd., welche die eigentlichen Träger des Myrtengeruches sind, bestehen nach v. Soden u. Elze (Chem.-Ztg. **29**. 1031; C. **1905**. II. 1253) aus: Estern eines „*Myrtenol*" genannten Alkohols $C_{10}H_{16}O$. — Zur Reindarst. dieses Körpers verseiften Vff. die hochsiedenden Anteile des Myrtenöles mit alkoh. KOH, fraktionierten den so gewonnenen Alkohol mehrfach im Vakuum und erwärmten dann die Anteile vom Kp_{16}. 95—110° 4 Stdn. mit Phthalsäureanhydrid u. Bzl.; als das Gemisch dann in verd. Sodalsg. eingegossen wurde, ließen sich durch Ä. kleinere Mengen eines anscheinend nicht einheitlichen Prod. [Kp_{10}. 90—120°; D^{20}. 0,924; n_D = 1,48228; Polarisation im 100-mm-Rohr (auf diese Rohrlänge beziehen sich auch alle übrigen optischen Angaben dieser Abhandlung) = +1°15'] extrahieren, das etwa die gleiche Zus. wie das Myrtenol besaß, aber einen Aldehyd oder ein Keton enthalten muß, da es ein bei 130° schm. Semicarbazon ergab. — Aus der alkal. Lsg. der Phthalestersäuren wurden dann mit H_2SO_4 die sauren Bestandteile abgeschieden; diese hinterließen beim Auskochen mit hochsd. PAe. beigemischte Phthalsäure; beim Erkalten der PAe.-Lsg. blieben die Phthalestersäuren mehrerer Alkohole, darunter anscheinend auch des *Geraniols*, in Lsg., während die *Myrtenylphthalestersäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{15}$, sich in harten Krystallen ausschied. F. 114—115°; $[\alpha]_D$ in 50%ig. alkoh. Lsg. +21°36'; das wl. Ag-Salz schm. bei 102°. — Nimmt man die Myrtenylphthalestersäure in Alkali auf und leitet Wasserdampf ein, so geht das frei werdende Myrtenol rasch als Öl über; Kp_9. 102,5°, Kp_{750}. 222—224°; D^{20}. 0,9763; n_D = 1,49668; α_D = +45°45'; Mol.-Refrakt. 45,46, ber. für einen dicyclischen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ $\overline{|}$ 45,04; das Phenylurethan des Myrtenols ließ sich nicht fest erhalten; beim Kochen mit Amylalkohol + Na trat keine Reduktion ein. — Mit PCl_5 in PAe. wurde das *Myrtenylchlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, erhalten; Kp_{12}. 90°; D^{20}. 1,015; n_D = 1,49762; α_D = +24°; Mol.-Refrakt. 49,2, ber. 48,48. — Beim Eintragen von Na in eine sd. alkoh. Lsg. des Chlorids entsteht einerseits durch Einw. des sich bildenden Na-Äthylats der *Myrtenoläthyläther*, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot C_2H_5$ (Sdp_{10}. 80—85°; D^{20}. 0,899; n_D = 1,4725) u. andererseits durch Reduktion ein KW-stoff $C_{10}H_{16}$, der sich als ein *stark rechtsdrehendes Pinen* erwiesen hat. Kp_{10}. 47—50°, Kp_{760}. 155—158°; D^{20}. 0,862; n_D = 1,4695; α_D = +28°; Mol.-Refrakt. 44,02, ber. 43,52; F. des Bisnitrosochlorids 114°, des Nitrolbenzylamins 123°. — Durch die B. von Pinen aus dem Myrtenol ist die Konstitution des dem Alkohol zugrunde liegenden Kohlenstoffskeletts aufgeklärt und auch die Lage der doppelten Bindung ermittelt; es handelte sich nunmehr um die Feststellung, ob das Myrtenol — entsprechend der schon von H. v. Soden und Elze geäußerten Ansicht — ein primärer Alkohol ist oder nicht. Diese Frage ließ sich durch die Oxydation mit Chromsäure im bejahenden Sinne entscheiden, da hierbei ein um 2 H-Atome ärmerer Aldehyd von gleicher C-Zahl, das *Myrtenal*, $C_{10}H_{14}O$, gewonnen wurde. — Zur Isolierung des Aldehyds wurde das Oxydationsprod. (Kp_{10}. 93—110°) in das wl. *Semicarbazon*, bei ca. 230° schm., umgewandelt, welches dann — da andere SS. invertierend wirkten — mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom dest. und so wieder zerlegt wurde. Der gereinigte Aldehyd

hatte den Kp_{10}. 87—90°; D^{20}. 0,9876; n_D = 1,5042; Mol.-Refrakt. 44,96, ber. 43,79. Das auch in diesem Fall bedeutende Inkrement der Mol.-Refrakt. ist wie beim Citral auf die neben der CHO-Gruppe stehende Doppelbindung zurückzuführen, wodurch die Dispersion des Mol. bedeutend erhöht wird. — *Myrtenaloxim*, $C_{10}H_{15}ON$. Krystalle aus A.; F. 71—72°. — Geht durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Acetanhydrid in *Myrtensäurenitril*, $C_{10}H_{13}N$, über; Kp_{10}. 100—102°; D^{20}. 0,967; n_D = 1,49192; α_D = +44° 30′; Mol.-Refrakt. 44,08; die gefundene Mol.-Refrakt. ist nur wenig höher als die berechnete (43,43); es ist demnach keine neue Doppelbindung entstanden, vielmehr, neben der ursprünglichen Rechtsdrehung des Myrtenols, auch das in diesem bereits vorhandene bicyclische System erhalten geblieben; hierdurch ist gleichzeitig das Aldoxim als ein Aldehyd- und kein Ketonderivat erkannt. — Von alkoh. Kali wird das Nitril verhältnismäßig leicht zur zugehörigen *Myrtensäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, verseift; Krystalle aus W.; F. 54°; Kp_9. 148°. — *Methylester*, $C_{11}H_{16}O_2$, aus dem Ag-Salz + CH_3J; Kp_9. 99°; D^{20}. = 1,022; n_D = 1,48616; Mol.-Refrakt. 50,55, ber. 49,84. — Die S. nimmt beim Kochen mit Amylalkohol + Na 2 Atome H auf unter B. der *Dihydromyrtensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$; Kp_9. 142—144°; D^{20}. 1,049; n_D = 1,48519; Mol.-Refrakt. 45,9, ber. 45,7. Aus dem für die Mol.-Refrakt. gefundenen Wert, sowie der Beständigkeit der hydrierten S. gegen $KMnO_4$ folgt, daß in dieser ein gesättigtes bicyclisches System vorliegt, und daß vom Myrtenol bis zur Dihydromyrtensäure hin keine Umlagerung eingetreten ist. — Das Myrtenal läßt sich mit A. + Na ebenfalls reduzieren, polymerisiert sich aber hierbei (ähnlich wie das Citral) größtenteils.

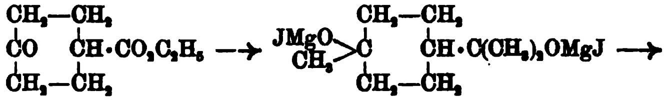
Es blieb nun noch zu ermitteln, an welcher Stelle die $CH_2 \cdot OH$-Gruppe in das Ringsystem des Pinens eingefügt ist; hierüber gab die Oxydation des Myrtenols mit der für 5 Atome O berechneten Menge $KMnO_4$ Auskunft, welche zu einer *optischaktiven Pinsäure*, $C_9H_{14}O_4$, führte. Die als zweibasisch nachgewiesene S. ließ sich nicht zum Erstarren bringen; Kp_{10}. 212—216°; gibt ein unl. Ag-Salz, ein in überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. l. Cu-Salz und ein in w. W. schwerer als in k. W. l. Zn-Salz. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{18}O_4$, aus dem Ag-Salz + CH_3J; Kp_{10}. 121—124°; D^{20}. 1,0582; n_D = 1,44962; α_D = +13° 50′; Mol.-Refrakt. 54,3, ber. 54,4. — *Diäthylester*, Kp_{10}. 142—146°; D^{20}. 1,0104; n_D = 1,44962; α_D = +8°; Mol.-Refrakt. 64,43, ber. 63,78. — Die *inaktive Form* der gleichen S. hat WALLACH bereits durch Oxydation des Pinocarvons mit $KMnO_4$ erhalten und beschreibt sie als kleinkrystallinische M. vom F. 96—97° und dem Kp_{12}. 170—180°; wegen dieser erheblichen Differenz zwischen den Kpp. der aktiven und der inaktiven Form haben Vff. letztere auch noch aus Pinonsäure durch Behandlung mit alkal. Bromlsg. hergestellt. Die so gewonnene S. besaß den Kp_9. 214—216°, so daß WALLACHs Angabe auf einem Irrtum beruhen dürfte. — *Diäthylester* der inaktiven Pinsäure aus Pinonsäure: Kp_{10}. 145—147°; D^{20}. 1,0093; n_D = 1,44662; Mol.-Refrakt. 64, ber. 63,78. — Das Myrtenol läßt sich als primärer Alkohol, der neben der $CH_2 \cdot OH$-Gruppe kein leicht abspaltbares H-Atom enthält, ohne Schwierigkeit quantitativ verestern; so entsteht bei kurzem Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure das *Myrtenylformiat*, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot CHO$; Kp_{10}. 93—97°; D^{20}. 1,009; n_D = 1,47936; Mol.-Refrakt. 50,66, ber. 49,84. Das Formiat wandelt sich durch Verseifen wieder in Myrtenol um, dagegen verharzt es bereits bei nur $^1/_2$ Min. dauerndem Kochen mit Ameisensäure. — *Myrtenylacetat*, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot COCH_3$, durch Kochen des Alkohols mit Acetanhydrid oder 2-stdg. Erhitzen mit Eg. auf 120° dargestellt; Kp_9. 105—107°; D^{20}. 0,9865; n_D = 1,47838; Mol.-Refr. 55,65, ber. 54,45; durch Verseifung dieses Esters mit alkoh. Kali resultierte ein Myrtenol von folgenden Eigenschaften: Kp_{10}. 102—105°; D^{20}. 0,979; n_D = 1,49668; α_D = +45° 45′. — Aus diesen Verss. folgt, daß beim Erhitzen mit organ. SS. das im Myrtenol vorhandene Pinenringsystem nicht verändert wird. — Die Aufsprengung des Vierrings im Pinen selbst gelingt, wie bekannt, durch Erhitzen

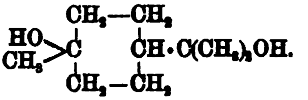
im Rohr, sowie durch Einw. von SS.; als Myrtenol $2^1/_2$ Stdn. auf 280° erhitzt wurde, verharzte es zum größten Teil; in äth. Lsg. *mit HCl* entstand eine *Verb.*, die folgende Konstanten zeigte: Kp_{10}. 127—135°; D^{20}. 1,106; n_D = 1,5079, u. wahrscheinlich ein *Additionsprodd.* ist. — Als das Myrtenol 1 Std. mit 10%ig. H_2SO_4 gekocht wurde, trat ebenfalls bedeutende Verharzung ein, doch ließen sich noch etwa 50% des Prod. über Na dest.; das erhaltene Inversionsprod. (Kp_9. 55°; D^{20}. 0,858; n_D = 1,49097) war ein inaktiver KW-stoff $C_{10}H_{14}$, vermutlich *p-Cymol*; es ist demnach unter diesen Bedingungen eine Abspaltung von H_2O eingetreten, die zwar nur unter erheblichen Umlagerungen im Kohlenstoffskelett des Myrtenols möglich erscheint, immerhin aber beweist, daß der Vierring im Myrtenol aufspaltbar ist, wenn auch schwerer als im Pinen. — Zum Schluß erläutern Vff. die Konstitution des Myrtenols u. seiner Derivate, sowie den Zusammenhang dieser Verbb. mit dem Pinen durch die folgende Formelreihe:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1363—77. 13/4. [Anfang März.] Berlin I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Francis William Kay und **William Henry Perkin jun.**, *Versuche über die Synthese der Terpene.* Teil I, Fortsetzung. *Direkte Synthese des Terpins aus Cyclohexanon-4-carbonsäureäthylester.* In der ersten Abhandlung (Journ. Chem. Soc. London **85**. 658; C. **1904**. II. 330) wurde gezeigt, daß man aus *Cyclohexanon-4-carbonsäureester* auf dem Umwege über verschiedene andere Verbb. Terpin synthetisieren kann. Der erste Schritt dieser Synthese bestand in der Behandlung des genannten Esters mit Magnesiummethyljodid u. Zers. des Prod. mit Salzsäure. Es zeigte sich nun, daß schon bei dieser Rk. neben dem damals beobachteten Prod. direkt eine beträchtliche Menge *Terpin* entsteht. Der Vorgang ist offenbar folgender:





Zur direkten Darst. des Terpins behandelt man 50 g des genannten Esters mit Magnesiummethyljodid aus 12 g Mg in gewohnter Weise, zers. mit HCl, scheidet die Ätherschicht ab und extrahiert aus der wss. Fl. nach Sättigung mit Ammoniumsulfat das *cis-Terpin*, $C_{10}H_{20}O_2$, H_2O, durch häufiges Ausschütteln (wenigstens 20 mal) mit großen Mengen

Ä. Krystalle aus W. F. 117°. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 372—73. März. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.) POSNER.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle.* *Ayapanaöl* (Essence d'Ayapana) von der Composite Eupatorium triplinerve Vahl stammend, ist lichtgrün und riecht eigenartig; D^{15}. 0,9808, α_D = +3° 10', EZ. 8,0, nach der Acetylierung 23,4. Es besteht in der Hauptsache aus einem einheitlichen Körper, Kp_{750}. 237—238°, D^{15}. 0,9891; $KMnO_4$ greift nur schwer an und führt zu einer in A. und Ä. ll., in W. wl. Säure vom F. 93°. — *Cassieblütenöl*, aus französischem Blütenextrakt in einer Ausbeute von 5,65°/₀ gewonnen, hat D^{15}. 1,0575, α_D = —0° 30', n_D^{20} = 1,51500, SZ. 25,4, EZ. 229. — Die für den Sesquiterpenalkohol aus *Copaivaöl* angegebenen (C. **1906**. II. 1496) Konstanten kommen dem aus dem A. durch Einw. von Ameisensäure entstehenden KW-stoff zu. — Eine *Elemiöl*fraktion mit D^{15}. 1,025, α_D = +2° 15', VZ. 2,8, nach der Acetylierung 81,4, lieferte beim Fraktionieren einen wahrscheinlich hauptsächlich aus Alkoholen bestehenden Vorlauf, der nach der Acetylierung krauseminzähnlich roch, aber nicht den Essigester des (im Gingergrasöl aufgefundenen) Dihydrocuminalkohols zu enthalten scheint. Die höher sd. Anteile (Kp. 277—278°) der Fraktion sind ein Gemenge, mit konz. Ameisensäure entsteht aus ihnen ein KW-stoff und bei der Oxydation mit 2°/₀ig. $KMnO_4$-Lsg. eine *Säure* $C_{12}H_{16}O_6$, Nadeln (aus verd. A.), resp. Prismen (aus Bzl.), F. 167,5—169°; Ag-Salz, F. 192 bis 193°. — *Fichtenzapfenöl*, aus einjährigen Fruchtzapfen der Rottanne (Picea excelsa Lk.) gewonnen, war nach der Rektifikation grünlichgelb, roch fade u. etwas dumpfig und hatte D^{15}. 0,8743, α_D = —19° 15', SZ. 1,8, EZ. 3,9, entsprechend 1,4°/₀ Bornylacetat. — Die leichter als Iron flüchtigen Bestandteile des *Irisöles*, die ein goldgelbes, unangenehm basisch (etwas an Skatol erinnernd) riechendes Öl darstellen, enthalten *Furfurol*, ein nicht näher charakterisiertes *Terpen* (D^{15}. 0,8611, α_D = +10° 40'), *n-Decylaldehyd*, einen *Nonylaldehyd*, *Naphthalin*, ein minzenartig riechendes *Keton*, $C_{10}H_{16}O$ (F. des Semicarbazons 217—218°), ferner Spuren einer Base, eines Phenols und eines mit Phthalsäure reagierenden A. Außerdem stellten Vff. fest, daß der *Ölsäurealdehyd*, der nach Angaben von TIEMANN u. KRÜGER in dem durch Extraktion gewonnenen Irisöl vorkommen soll, im destillierten Öle nicht enthalten ist. Der durch Dest. von ölsaurem u. ameisensaurem Calcium dargestellte Aldehyd riecht ziemlich schwach, erstarrt beim Abkühlen wachsartig u. hat Kp_{3-4}. 168 bis 169°, D^{15}. 0,8513, n_D^{20} = 1,45571; F. des Semicarbazons 87—89°. — *Kuromojiöl* weist gelegentlich, wahrscheinlich weil nicht immer die gleichen Pflanzenteile der Dest. unterworfen werden, abweichende Zus. auf; ein schwach gelblich gefärbtes, corianderartig riechendes Öl, D^{15}. 0,8942, α_D = —7° 35', EZ. 27,3, enthielt neben Terpenen und Cineol *Linalool* und *Geraniol*, letzteres hauptsächlich als Essigester.

Besondere bei der Dest. von *Lavendelöl* angestellte Verss. haben ergeben, daß bei gleichzeitig größester Ölausbeute das esterreichste Öl erhalten wird, wenn die Lavendelblüten in ganz frischem Zustande verarbeitet und mit Wasserdampf so schnell wie möglich destilliert werden; selbstverständlich bringt es dies gegen die übliche Gewinnungsweise abgeänderte Verf. mit sich, daß so gewonnene Öle nicht nur im Estergehalt, sondern auch in ihren sonstigen Eigenschaften von den gewöhnlichen Handelsölen abweichen. — *Öl von Mentha rotundifolia* L. Dunkel orangegelb, riecht schwach dumpfig, entfernt an Krauseminze erinnernd; D^{15}. 0,9777, α_D = —37° 30', SZ. 1,5, EZ. 71,2, nach der Acetylierung 209. — Im Vorlaufe des *Myrtenöles* ist neben Pinen noch ein KW-stoff vorhanden, der sich ähnlich wie *Camphen* verhält. — *Origanumöl* von Cypern, D^{15}. 0,9624, resp. 0,9655, α_D = +0° 20', resp. 0°, Phenolgehalt 77, resp. 70°/₀, sowie solches aus Syrien, D^{15}. 0,936 bis 0,960, α_D = bis +1° 35', Phenolgehalt 65—72°/₀, entspricht der gewöhnlichen, als Spanisch-Hopfenöl bezeichneten Sorte. — *Thyme lemon oil* ist pomeranzengelb

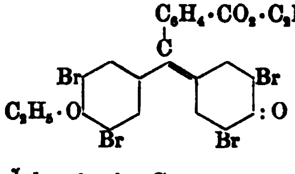
und riecht citronenölartig mit leichtem Anklang von Thymianöl; D^{15}. 0,9085, α_D = +9° 45′. — *Vetiveröl*, von Vff. aus ostafrikanischen Vetiverwurzeln (Ausbeute 2,2%) destilliert, ist den aus Wurzeln anderer Herkunft gewonnenen Ölen gleichwertig; es ist braun, riecht kräftig und hat D^{15}. 1,0166, α_D = +36° 35′, SZ. 40, EZ. 22,8. — Aus Beeren u. Nadeln destilliertes *Wacholderöl* besaß D^{15}. 0,8675, α_D = +8° 46′, EZ. 11,4, unterscheidet sich somit durch sein Drehungsvermögen vom gewöhnlichen Wacholderbeerenöl.

Unter den Neuheiten wird ein aus Xanthoxylum aubertia (Evodia aubertia de Cordemoy; Rutaceae) auf Reunion gewonnenes äth. Öl, D^{15}. 0,9052, α_D = —62° 10′, SZ. 1,3, EZ. 7,3, nach der Acetylierung 51, beschrieben; es war gelblichgrün und roch ausgesprochen nach Petersilie, enthielt jedoch nicht, wie vermutet wurde, Phellandren; eine zweite, ebenfalls petersilienähnlich riechende Probe des Öles, D^{15}. 0,9708, α_D = —19° 20′, SZ. 1,1, EZ. 8,7, nach der Acetylierung 33, zeigte merkwürdige Übereinstimmung der Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Öle von Evodia simplex (C. **1906**. II. 1497). Ein neuerdings untersuchtes Muster *Pileaöl* (C. **1906**. II. 1497), D^{15}. 0,8520, α_D = +58° 20′, n_D^{20} = 1,46902, SZ. 0, EZ. 7,7, nach der Acetylierung 34,4, zeigte grünlichen Farbenton und war erheblich stärker rechtsdrehend, stimmte aber in den Eigenschaften sonst mit dem früher beschriebenen Öle überein. — Die Knospen der *schwarzen Johannisbeere* (Ribes nigrum L.) liefern bei der Dest. in einer Ausbeute von 0,75% ein blaßgrünliches, äth. Öl mit D^{15}. 0,8741, α_D = +2° 30′, n_D^{20} = 1,48585, SZ. 0, EZ. 5,6; dem Geruche nach zu urteilen, scheint es Cymol zu enthalten. (Geschäftsbericht. April. Miltitz bei Leipzig.)

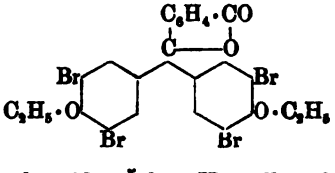
HELLE.

Richard Meyer und **Karl Marx**, *Zur Konstitution der Phthaleinsalze.* Für die Konstitutionsfrage der Phthaleinsalze kommen von neueren Unterss. die Darst. chinoider Ester des Phenolphthaleins von GREEN u. KING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2365; C. **1906**. II. 250), sowie die Unterss. von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 339; C. **1907**. I. 880) über isomere Äther und Salze der Nitrophenole in Betracht. Auf Grund seiner Unterss. erklärt HANTZSCH die Existenz metachinoider Salze für erwiesen und damit die Bedenken gegen die chinoide Formulierung der Phthaleinsalze für beseitigt. Da HANTZSCH nicht mit Phthaleinen gearbeitet hat, sondern nur seine an den Nitrophenolen gezogenen Schlüsse auf jene überträgt, haben die Vff. die Berechtigung der HANTZSCHschen Schlußfolgerung experimentell geprüft. — Da das Ag-Salz des Phenolphthaleins infolge seiner geringen Beständigkeit sich für Umsetzungen nicht eignet, wurde das *Ag-Salz des Tetrabromphenolphthaleins* in Bzl. mit C_2H_5J zur Rk. gebracht. Die Umsetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, und führt zu dem von NIETZKI und BURCKHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 175; C. **97**. I. 462) beschriebenen *chinoiden Diäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins* (I.).

I.



II.

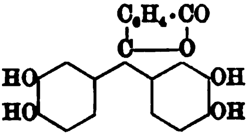


Dieser Äther ist im Gegensatz zu dem farblosen, lactoiden Äther (II.) gelb gefärbt und lagert sich leicht in diesen um. — Durch diesen Vers. ist zum ersten Male ein chinoides Phenolphthaleinderivat direkt aus einem Phthaleinsalz dargestellt. Wenn auch den Alkalisalzen dieselbe Konstitution wie dem Ag-Salz zugeschrieben werden muß, u. bei seiner Umsetzung unter den obigen Bedingungen eine intramolekulare Atomverschiebung nicht wahrscheinlich ist, so läßt sich doch ohne weitere experi-

mentelle Grundlage ein bestimmter Schluß auf die Konstitution der Salze nicht ziehen.

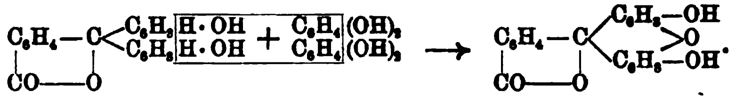
Ag-Salz des Tetrabromphenolphthaleins, $Ag_2 \cdot C_{20}H_8O_4Br_4$. Hellblau, ziemlich beständig gegen Luft und Licht, zers. sich bei 100°. — *Chinoider Diäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins.* Gelbe Krystalle aus Bzl. durch Lg.; F. 160—163°; sll. in indifferenten Lösungsmitteln; lagert sich beim Lösen in A., sowie beim Aufbewahren, Schmelzen und Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in den lactoiden Äther (II.) um. — Molekularverb. mit CCl_4: $C_{24}H_{16}O_4Br_4 + CCl_4$. Gelbe Nadeln, F. 63—65°; geben im Vakuum CCl_4 ab und gehen dabei in den lactoiden Äther über. — Über Berichtigungen zu den von MEYER u. SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1331; C. **1905**. I. 1495) mitgeteilten Verss. über Verätherung, bezw. Veresterung des Phenols und der Benzoesäure vgl. Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1437—41. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Meyer u. Hermann Pfotenhauer, *Über das Brenzcatechinphthalein.* Zur Darst. dieses Phthaleins (s. nebenst. Formel) erhitzen BAEYER und KOCHENDÖRFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2196) Phthalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und $ZnCl_2$ auf 140—150°, haben aber das Phthalein nicht krystallisiert erhalten. Durch Abänderung in der Aufarbeitung des rohen Kondensationsprod. ist es nun den Vff. gelungen, diese Verb. in krystallinischem Zustande zu erhalten. — Das Brenzcatechin verhält sich bei der Phthaleinbildung anders als seine Isomeren, deren Phthaleine Dioxyfluoranverbb. sind. — Zur Isolierung des Phthaleins wurde die in der oben angegebenen Weise erhaltene Schmelze mit W. ausgekocht. Die erhaltene Lsg. wurde nach dem Kochen mit Tierkohle h. filtriert. Schieden sich beim langsamen Erkalten Öltropfen ab, so wurde nach erfolgter Filtration die Reinigung mit Tierkohle wiederholt. Aus der Lsg. schied sich dann das Phthalein bei ganz allmählicher Abkühlung u. mehrtägigem Stehen in gelblichweißen Blättchen ab. Es besitzt keinen deutlichen Schmelzpunkt; fängt zwischen 80 und 90° an zu sintern, ist in W. leichter l. als die anderen Phthaleine. Seine wss. Lsg. färbt Lackmus rot. Es ist mit Wasserdampf flüchtig u. löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird schnell unansehnlich. — *Acetat*, $C_{20}H_{10}O_2(O \cdot C_2H_3O)_4$. Nadeln aus Essigester, F. 155 bis 156°; wird durch konz. H_2SO_4 in seine Komponenten gespalten und durch w. oder alkoh. NaOH verseift. — Das Phthalein liefert mit Äthylbromid u. Dimethylsulfat nicht krystallisierende saure Äther, sowie ein amorphes Bromderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1442—45. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

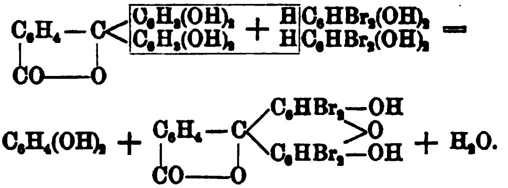


Richard Meyer und Hermann Pfotenhauer, *Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3958; C. **1906**. I. 239) gezeigt haben, setzten sich gewisse Phthaleine mit Phenolen in der Weise um, daß der an C gebundene Phenolrest gegen andere Reste ausgetauscht wird. — Daß aus Fluorescein u. Phenol kein Phenolphthalein entsteht, erklärt sich aus der Abwesenheit von W. — Die Umsetzung kann nach einem der beiden Schemata erfolgen:

I.

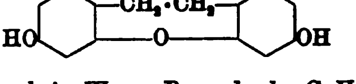
II. 

Da in beiden Fällen die Umsetzungsprodukte dieselben sind, so kann nicht zwischen beiden Möglichkeiten entschieden werden. Das ist aber der Fall, wenn solche Phenolkomplexe zur Rk. gebracht werden, die durch Substituenten im Benzolkern unterscheidbar gemacht sind. Verwendet man statt des Resorcins das Dibromresorcin und an Stelle von Phenolphthalein das Brenzcatechinphthalein, so entsteht Eosin:



Fluorscein wird nicht erhalten, ein Verlauf der Rk. nach dem Schema II. ist also ausgeschlossen. — Zur Umsetzung wird das Brenzcatechinphthalein mit Dibrom-β-resorcylsäure (F. 214°) und $ZnCl_2$ auf 170° erhitzt und in der Schmelze das Eosin als Acetat identifiziert. — Werden bei dieser Rk. die Phthaleine durch verwandte Körper ersetzt, so scheint der Prozeß, wie es sich aus der Abspaltung der flüchtigen Prodd. ergibt, in dem gleichen Sinne zu verlaufen. Die nicht flüchtigen Prodd. bestehen in der Hauptsache aus braunen, nicht krystallisierbaren, alkalilöslichen Prodd., die durch Selbstkondensation des Resorcins entstehen (vgl. auch das folgende Referat). — Beim Erhitzen von Tetramethyldiaminodiphenylketon mit Resorcin auf 180° wird neben Dimethylanilin und dem eben erwähnten braunen Kondensationsprod. eine *Verb.* $C_{16}H_{20}O_2N_2$ erhalten, die aus A. in Nadeln vom F. 238—239° krystallisiert und sich in A. und in SS. farblos u. ohne Fluorescenz löst. Ihre Konstitution ist bisher nicht aufgeklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1445—50. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

Richard Meyer u. **Karl Marx**, *Über Selbstkondensation des Resorcins.* Bei der Umsetzung von Resorcin mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan, bezw. Leukomalachitgrün (vgl. vorst. Ref.) wurde zwar eine Abspaltung von Dimethylanilin beobachtet, als Hauptprod. entstand aber eine braune, nicht krystallisierbare Verb., die sich in Alkalien mit grüner Fluorescenz löst. Diese wird auch aus dem Resorcin selbst beim Erhitzen auf 200—220° oder in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 160—180° durch Selbstkondensation des Phenols erhalten. Neben dieser Verb. entstand in geringer Menge eine *Verb.* $C_{14}H_{12}O_3$, die aus der Schmelze durch Lösen in NaOH und Neutralisieren der Lsg. mit verd HCl isoliert wurde; Nadeln aus viel h. W., F. 263°; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Chlf., wl. in W. u. Toluol. Die Verb. ist identisch mit dem von GRIMAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 88) aus Resorcin und $ZnCl_2$ bei 135—140° erhaltenen Produkt, dem die Zus. $C_{24}H_{18}O_5$ gegeben wurde; sie hat wahrscheinlich die in nebenstehender Formel angeführte Konstitution. — *Acetat*, $C_{14}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. Nadeln aus A., F. 150—151°; ll. in Bzl., Essigester, Chlf., Aceton, Ä., wl. in A. und Lg., unl. in W. — *Benzoylverb.*, $C_{14}H_{10}O_3(C_7H_5O)_2$. Säulen aus Essigester; F. 180°, wl. in Bzl. u. Essigester, unl. in A., Ä., Aceton, Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1450 bis 1453. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.



Richard Meyer und **J. Glikin**, *Das Reduktionsprodukt des Phenolphthaleinoxims.* Für das Phenolphthaleinoxim kommen die lactoide (I.) und die chinoide (II.)

I. $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ / $CO - N \cdot OH$ (ringförmig verbunden)

II. $C_6H_4 \cdot C \lt {}^{C_6H_4 \cdot OH}_{C_6H_4 : N \cdot OH}$ / CO_2H

III. $C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ / $CO \cdot NH_2$

Formel in Betracht; von diesen leiten sich für das Reduktionsprod. die Formeln III. u. IV. ab. Da dieses durch A. und HCl nicht alkyliert wird und bei alkal.

IV. $C_6H_4 \cdot CH \lt {}^{C_6H_4 \cdot OH}_{C_6H_4 \cdot NH_2}$ / CO_2H

V. $C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OR)_2$ / $CO \cdot NH_2$

VI. $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ / $CO - N \cdot C_6H_5$

Alkylierung Diäther (II.), bezw. alkalilösliche Monoäther liefert, so kommt ihm die Formel III. zu. Das Reduktionsprod. stellt sich nach Formel III. als das Amid des Phenolphthaleins dar; Verss., es aus dem Phenolphthalein direkt zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. — Die in dem folgenden Referat beschriebenen Verss. über das Verhalten der Phthaleinanilide gegen hydrierende Agenzien zeigen eine unerwartete Widerstandsfähigkeit dieser Verb. unter den gleichen Bedingungen, unter denen das obige Oxim reduziert wird. Es ist demnach zweifelhaft, ob man beiden die analogen Formeln I. u. VI. zuschreiben darf. Für das Oxim ist noch die Formel VII. in Betracht zu ziehen. — Die B. eines lactoiden Oxims aus Phenolphthaleinsalzen läßt sichere Rückschlüsse auf die Konstitution der letzteren ebensowenig zu, wie die B. chinoider Äther, da Umlagerungen nicht ausgeschlossen erscheinen.

VII. $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ / $HO \cdot N : C —— O$

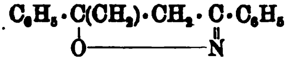
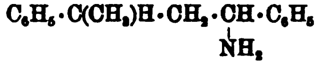
Das nach Friedländer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 176) dargestellte *Reduktionsprodukt des Phenolphthaleinoxims* (10 g) gibt beim Kochen mit CH_3J (5 g) und methylalkoh. Na-Methylat (10 g Na in 200 ccm Methylalkohol) den *Monomethyläther*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, Nadeln aus h. A. durch W., F. 236 bis 237°. — *Dimethyläther*, $C_{20}H_{15}ON(O \cdot CH_3)_2$, aus 5 g Reduktionsprod., verd. NaOH (20 g NaOH + 100 g W.) und Dimethylsulfat (10 g) erhalten; Nadeln, F. 130 bis 131°. — *Diäthyläther*, $C_{20}H_{15}ON(O \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln aus A. + W., F. 125—126°. — *Dibenzyläther*, $C_{20}H_{15}ON(O \cdot C_7H_7)_2$. Nadeln aus Aceton + W., F. 158°. — Das aus dem Reduktionsprod. durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat gewonnene *Diacetat*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_3O)_2$ (Herzig, H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **17**. 429), bildet beim Fällen aus A. mit W. eine amorphe Masse, die beim Schütteln krystallinisch wird; F. 205°. — *Dibenzoat*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_7H_5O)_2$. F. 242—244°. — Der Äthylester des Phenolphthaleins, $C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$, wird durch wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140° nicht verändert, beim Erhitzen mit wss. NH_3 im Rohr auf 100° zu Phenolphthalein verseift. — Das NH_4-Salz des Phthalins gibt beim Erhitzen auf 170° unverändertes Phthalin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1454 bis 1458. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) Schmidt.

Richard Meyer u. **Kurt Lange**, *Über das Verhalten der Phthaleinanilide zu hydrierenden Agenzien.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Phthaleinanilide werden von Reduktionsmitteln fast gar nicht angegriffen; nur ein geringer Teil wird verändert, unter Abspaltung von Anilin, z. B.:

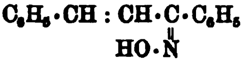
$$\underset{CO —— N \cdot C_6H_5}{C_6H_4 - C \lt {}^{C_6H_4}_{C_6H_4} \gt O} + H_2O + H_2 = \underset{CO_2H}{C_6H_4 \cdot CH \lt {}^{C_6H_4}_{C_6H_4} \gt O} + C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Das *Anilid des Diphenylphthalids* (O. Fischer, Hepp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2793) bleibt beim Kochen mit KOH und Zinkstaub in alkoh. Lsg. größtenteils unverändert; in geringer Menge entsteht bei der Reduktion die Triphenylmethancarbonsäure. — Das Anilid des Fluorans, $C_{26}H_{17}O_2N$ (Albert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2793) gibt bei der Reduktion geringe Mengen Hydrofluoransäure neben viel unveränderter Substanz. — Das *Phenolphthaleinanilid* wird unter gleichen Bedingungen kaum verändert; es entsteht eine geringe Menge Phenolphthalein. — Das nach Fischer u. Hepp dargestellte *Fluoresceinanilid*, $C_{26}H_{17}O_4N$, zeigt in alkoh. Lsg. entgegen den Angaben dieser Autoren keine Fluorescenz. — *Diäthyläther des Fluoresceinanilids*, $C_{26}H_{15}O_2N(O \cdot C_2H_5)_2$. F. 179—180°. — Das Anilid gibt bei der Reduktion neben unveränderter Substanz eine geringe Menge Fluorescein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1459—62. 13/4. [25/3.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Schmidt.

Ferdinand Henrich, *Über stereoisomere Oxime des Dypnons und Benzalacetophenons.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 423; C. **1904**. II. 336.) Das Verhalten der als Antidypnonoxim angesehenen Verb. vom F. 78° stünde besser mit der Isoxalinformel I. in Einklang. Zur Entscheidung dient das Verhalten bei der Reduktion;

I.  II. 

das Oxim muß das Amin II. liefern, während das Isoxalin in den Aminoalkohol $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, übergehen würde. Tatsächlich gibt sowohl Anti- wie Syndypnonoxim bei der Reduktion die Base II., wodurch die Oximformel bestätigt ist. — Das dem Dypnon analog konstituierte Benzolacetophenon liefert ebenfalls mit Hydroxylamin in alkal. Lsg. ein Antioxim = III., in saurer ein Syn-

III.  IV.

oxim = IV. Nur letzteres gibt die Beckmannsche Umlagerung. Bei der Reduktion entsteht aus beiden dieselbe Base.

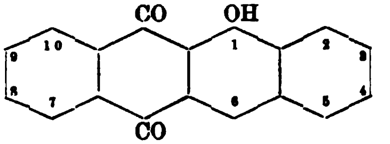
Experimenteller Teil. Reduktion des Antidypnonoxims (F. 78°). (Mit **Ruppenthal.**) Diese erfolgt durch Erwärmen mit Natriumamalgam und Eg. in A. oder besser mit Na in sd. A.; es entsteht die als Hydrochlorid abscheidbare *Base* $C_{16}H_{19}N$ = II. — $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$, weiße Nädelchen (aus verd. HCl), F. 228°. Die wss. Lsg. gibt mit $AuCl_3$ u. HCl einen gelben Nd., der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiert. — Oxalat, $C_{16}H_{19}N \cdot C_2H_2O_4$, Nädelchen, F. 136°. — Pikrat, $C_{16}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 187°. — $(C_{16}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber, aus W. umkrystallisierbarer Nd., F. 195°. — Saures Tartrat, $C_{16}H_{19}N \cdot C_4H_6O_6$, weiße Nädelchen, F. 234°. Das aus der mit NaOH freigemachten Base dargestellte Hydrochlorid ist nicht optisch-aktiv. — Geringe Verschiedenheiten in dem Verhalten der aus den beiden Oximen dargestellten Hydrochloride sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das eine Amin geringe Mengen des ungesättigten Amins $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ enthält.

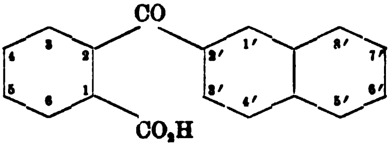
Oxime des Benzalacetophenons (mit **Raab** u. **Ruppenthal**). *Antibenzalacetophenonoxim*, $C_{15}H_{13}ON$ = III., entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Benzalacetophenon in 30 ccm A. mit einer Lsg. von 6 g salzsaurem Hydroxylamin u. 10 g KOH in A. Weiße Nadeln (aus A.), F. 75°; sll. in k. Bzl., Essigester, Chlf., CS_2, ll. in Ä. und Eg., wl. in k., ll. in h. A. und Lg. Gibt die Beckmannsche Umlagerung nicht. — Mit Na in sd. A. entsteht *1,3-Diphenylpropylamin-(1)*, $C_{15}H_{17}N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. — $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$; farblose Nädelchen (aus verd. HCl),

F. 195°, zwl. in k., leichter l. in h. W. — Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. A.), F. 155°; wl. in W. — $(C_{15}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber Nd. — Saures Tartrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_4H_6O_6$, weiße Nadeln (aus W.), F. 168°. Das aus dem Tartrat dargestellte Hydrochlorid ist nicht optisch-aktiv, ebensowenig die freie Base in Ä.

Durch 8-stdg. Erhitzen von 20 g Benzalacetophenon mit 13 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas HCl in 400 g A. erhält man *Synbenzalacetophenonoxim*, $C_{15}H_{13}ON$ = IV.; Krystalle (aus A.), F. 115—116° nach vorherigem Sintern; sll. in k. Ä., Bzl., Essigester, Chlf., Aceton u. CS_2, ll. in k. A.; wl. in k., leichter l. in h. verd. A. oder Lg. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entsteht das Antioxim, beim Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. in absol. Ä. ein *Chlorhydrat* in weißen Nadeln. Bei der Reduktion verhält es sich wie das Antioxim, bei der Umlagerung nach BECKMANN oder WERNER-PIQUET liefert es in normaler Weise das Zimtsäureanilid. — *Phenylcyanataddittionsverb.*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, entsteht mit Phenylcyanat in Bzl.; weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 165°; wl. in A. und Ä., l. in Gasolin. — Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 erhält man das *Acetylderivat*, $C_{17}H_{15}O_2N$; weiße Kryställchen (aus Bzl.-Lg.), F. 135°. (LIEBIGS Ann. **351**. 172—85. 22/2. 1907. [25/5. 1906]. [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

William Henry Bentley, Arthur Friedl, Frederick Thomas und Charles Weizmann, *Derivate des Naphthacenchinons.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. S. 1131.) Die Arbeit untersucht den Einfluß substituierender Gruppen im Naphthalin- oder im Benzolkern des *1-Hydroxynaphthacenchinons*. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Derivate dargestellt, entweder durch direkte Substitution im 1-Hydroxynaphthacenchinon selbst (oder in der zu seiner B. dienenden α-Hydroxy-β-naphthoylbenzoesäure) oder durch Kondensation von Derivaten des Phthalsäureanhydrids mit Derivaten des α-Naphthols. Es zeigte sich, daß die substituierende auxochrome Gruppe im Naphthalinkern die Farbe stärker beeinflußt, als wenn sie im Benzolkern steht. Für die Nomenklatur im Hydroxynaphthacenchinon (I.) oder in der β-Naphthylbenzoesäure (II.) gelten folgende Formeln:

I. 

II. 

Experimenteller Teil. *1-Aminonaphthacenchinon*, $C_{18}H_{11}O_2N$. Aus 1-Hydroxynaphthacenchinon mit konz. Ammoniak bei 200° oder mit trocknem NH_3-Gas bei 200—300°. Tiefbraune Nadeln aus Nitrobenzol. F. 290—292°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauroter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 einen Orangebeizenfarbstoff. — *4'-Amino-1'-hydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_5(OH)NH_2$. 1'-Hydroxynaphthoylbenzoesäure (185 g) wird in W. (2 l) und NaOH (80 g) gel. und bei 5° mit Benzoldiazoniumchlorid (aus 59 g Anilin) versetzt. Das ausgeschiedene Na-Salz der Benzolazohydroxynaphthoylbenzoesäure wird mit Zinnchlorür (285 g) und starker Salzsäure (750 ccm) einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. — $C_{18}H_{13}O_4N, HCl$. Krystalle aus A. Kocht man diese Verb. längere Zeit mit der 20-fachen Menge Nitrobenzol, so entsteht *1-Amino-6-hydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_{11}O_3N = C_6H_4:(CO)_2:C_{10}H_4(OH)(NH_2)$. Violette Krystalle mit grünem Reflex; swl. in Alkali und in den meisten organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Rauchende H_2SO_4 liefert einen roten Beizenfarbstoff. — *Trihydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_{10}O_5 = C_6H_4$:

$(CO)_2 : C_{10}H_4(OH)_2$. 1-Amino-6-hydroxynaphthacenchinon wird mit 1 Tl. Borsäure und 3 Tln. rauchender H_2SO_4 (60% SO_3) bei 180—185° sulfuriert, in W. gegossen, mit NaCl ausgesalzen und das Prod. mit $3^1/_2$ Tln. KOH bei 200—250° geschmolzen. Tiefbraune Krystalle mit grünem Reflex aus Nitrobenzol; swl. in organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 und in Alkali mit roter Farbe. — *1-Chlor-6-hydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_9O_3Cl = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_4Cl(OH)$. Aus 1-Hydroxynaphthacenchinon im Chlorstrom bei 300°. Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. 290—293°; l. in h. Eg., wl. in A. und Bzl., wl. in Alkali; l. in alkoh. KOH mit roter Farbe. — *Chloracetoxynaphthacenchinon*, $C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_4Cl \cdot OCO \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Krystalle aus Nitrobenzol oder Eg. F. 270—273°. — *1-Anilino-6-hydroxynaphthacenchinon*, $C_{24}H_{15}O_3N = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_4(OH)NHC_6H_5$. Beim Kochen von Chlorhydroxynaphthacenchinon mit der 5-fachen Menge Anilin. Tiefbraune, metall. glänzende Krystalle; wl. in A. u. Eg., ll. in h. Anilin und Nitrobenzol, l. in alkoh. KOH mit blauvioletter, in H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Acetanilinoacetoxynaphthacenchinon*, $C_{28}H_{19}O_5N = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_4(OCO \cdot CH_3)N(C_6H_5)CO \cdot CH_3$. Aus voriger Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink. Gelbe Krystalle aus Eg. — *(2,6?)-Dinitrohydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_8O_7N_2 = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_3(OH)(NO_2)_2$. 1-Hydroxynaphthacenchinon wird mit der gleichen Menge Borsäure in konz. H_2SO_4 gel. und bei 5° mit überschüssiger Salpetersäure behandelt. Rotbraune Krystalle aus Nitrobenzol. F. 275°; l. in warmer H_2SO_4 mit braungelber Farbe. Gibt mit NaOH ein wl., blaues Natriumsalz. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. wenig Chlorzink *Dinitroacetoxynaphthacenchinon*, $C_{20}H_{10}O_8N_2 = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_3(NO_2)_2OCO \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle aus Eg. F. 276—278° unter Schäumen; wl. in A. oder Bzl., l. in warmer H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — *Mononitroanilinohydroxynaphthacenchinon*, $C_{24}H_{14}O_5N_2 = C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_3(OH)(NO_2) \cdot NHC_6H_5$. Aus Dinitrohydroxynaphthacenchinon beim Kochen mit Anilin. Schwarze, metallglänzende Krystalle aus Anilin; l. in H_2SO_4 mit violetter, in alkoh. KOH mit blauer Farbe; unl. in wss. Alkali.

1'-Hydroxy-3(oder 6)-methoxy-2-β-naphthoylbenzoesäure, $C_{19}H_{14}O_5 = CO_2H \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CO \cdot C_{10}H_6OH$. Beim Schmelzen von 5 g 3-Methoxyphthalsäureanhydrid und 15 g Borsäure und Erhitzen mit einem Gemisch von 4 g α-Naphthol u. 10 g Borsäure auf 190—195°. Gelbe Krystalle aus A. oder Bzl. F. 210—215°; ll. in Aceton oder Eg. Liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *1,7-(oder 1,10)-Dihydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_{10}O_4$. Krystalle aus Nitrobenzol. F. ca. 280—300°; l. in H_2SO_4 mit rotvioletter, in alkoh. KOH mit roter Farbe; wl. in wss. Alkali; l. in Eg. und h. A. — *4-(oder 5)-1'-Dihydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{12}O_5$. Wird analog der Hydroxymethoxynaphthoylbenzoesäure aus 4-Hydroxyphthalsäure dargestellt. Krystalle aus A. oder Eg. F. 215—216°; l. in A., Bzl. oder Eg. l. in Alkali mit gelber Farbe. — *4-(od. 5)-1'-Dimethoxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{20}H_{16}O_5$. Aus Dihydroxynaphthoylbenzoesäure in Methylalkohol beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Alkali und durch Verseifen des entstehenden Esters durch Kochen mit alkoh. KOH. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 195—197°; l. in A., Bzl. u. Eg., l. in Soda mit gelber Farbe. — *1,8-(oder 9)-Dihydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_{10}O_4$. Durch Erhitzen von Dihydroxynaphthoylbenzoesäure mit 1 Tl. Borsäure und 10 Tln. H_2SO_4 auf 140°. Gelbrote Nadeln aus Nitrobenzol. Schm. nicht bis 330°; l. in h. Eg., wl. in A. oder Bzl., l. in Alkali mit gelbroter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink *1,8-(oder 9)-Diacetoxynaphthacenchinon*, $C_{22}H_{14}O_6$. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. 227—228°; l. in A. u. Bzl., l. in H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe; unl. in wss. Alkali. — *1-Hydroxy-8(9)-methoxynaphthacenchinon*, $C_{19}H_{12}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_3 : (CO)_2 : C_{10}H_5OH$. Durch Erhitzen von Dimethoxynaphthoylbenzoesäure mit Borsäure und H_2SO_4 auf dem Wasserbad.

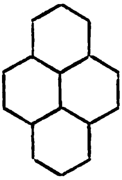
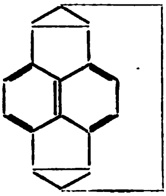
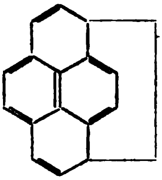
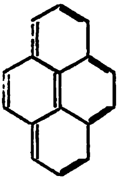
Krystallinisches, hellgelbes Pulver. F. ca. 250°; wl. in h. A. und Bzl., l. in alkoh. KOH mit roter Farbe, in H_2SO_4 in der Kälte mit rotvioletter, in der Hitze mit roter Farbe. Gibt mit wss. KOH ein wl., rotes Salz. — *4'-Amino-1',4-(oder 5)-dihydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{13}O_5N$. Aus Diazobenzolchlorid und Dihydroxynaphthoylbenzoesäure u. durch Reduktion der entstehenden Azoverb. mit Zinnchlorür und HCl analog der Darst. der Aminohydroxynaphthoylbenzoesäure; wl. in A., Bzl., l. in Sodalsg. mit tiefgelber Farbe. Wird durch HCl gefällt. Liefert beim Erhitzen in Eg. oder in Nitrobenzol *1-Amino-6,8-(oder 9)-dihydroxynaphthacenchinon*, $C_{18}H_{11}O_4N$; l. in H_2SO_4 mit blauroter, in alkoh. KOH mit rötlichblauer Farbe. — *6'(?)-Brom-1',4-(oder 5)-dihydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{11}O_5Br$. Aus Dihydroxynaphthoylbenzoesäure in CS_2 mit überschüssigem Brom beim Erwärmen. Nadeln aus Eg. F. 270° unter Zers.; wl. in A. u. Bzl., ll. in Eg., l. in Sodalsg. mit tiefgelber Farbe. Liefert mit Borsäure u. H_2SO_4 bei 180° *Trihydroxynaphthacenchinon*, $OH \cdot C_6H_3 : (CO)_2 : C_{10}H_4(OH)_2$. Braunes, krystallinisches Pulver. Wurde nicht ganz rein erhalten. — *1',5'-Dihydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{12}O_5$. Aus 20 g Phthalsäureanhydrid, 50 g Borsäure und 20 g 1,5-Dihydroxynaphthalin bei 200°. Krystalle aus Eg. F. 221°; l. in A. u. Eg.; l. in Sodalsg. mit tiefgelber Farbe. — *1',5'-Dimethoxy-2-β-naphthoylbenzoesäure*, $C_{20}H_{16}O_5$. Aus vorstehender S. in A. mit Dimethylsulfat und Alkali bei 20—25°. Durch Verseifen des entstehenden Esters mit sd. alkoh. KOH. Krystalle aus Eg. F. 209—210°; l. in Alkali mit hellgelber Farbe, in H_2SO_4 mit brauner, beim Erhitzen grüner Farbe. Hierbei geht diese Verb. über in *1-Hydroxy-5-methoxynaphthacenchinon*, $C_{19}H_{12}O_4$. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; l. in alkoh. KOH mit roter, in H_2SO_4 mit grüner Farbe; die beim Erhiten in Blau übergeht. — *1,5-Dihydroxynaphthacenchinon-4(?)-sulfosäure*, $C_{18}H_{10}O_7S$. Aus 1',5'-Dihydroxy-2-β-naphthoylbenzoesäure beim Erhitzen mit Borsäure u. H_2SO_4. Rotes, krystallinisches Pulver aus verd. A.; l. in Alkali u. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe, l. in W., wl. in A.

Anhang von **E. C. C. Baly** und **W. B. Tuck**. Von einer großen Zahl der vorstehend beschriebenen Verbb. werden die Absorptionsspektren in Form von Kurven wiedergegeben und der Einfluß der Substitution auf die Absorptionskurven ausführlich erörtert. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 411—35. März. Manchester. Univ. und London. Univ. Coll. Spectroscop. Lab.) POSNER.

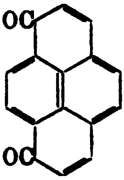
Guido Goldschmiedt, *Über die Struktur des Pyrens*. Durch BAMBERGER und PHILIP (LIEBIGs Ann. **240**. 147; C. **87**. 1197) ist das Kohlenstoffgerüste des Pyrens, $C_{16}H_{10}$, als I. festgestellt; nicht sicher dagegen sind ihre beiden Formeln II. u. III. und die Angabe, daß das Pyren eine Kombination eines Naphthalinkernes mit 2 Benzolkernen darstellt. Vf. hat sich vergeblich bemüht, Pyren in vollkommen farblosem Zustande zu erhalten. Von früheren Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 2027) zurückgebliebenes Material bildet kompakte, große, rhombische, hellcitronengelbe Tafeln von uranglasähnlichem Aussehen vom F. 149—150°. Vf. behandelte verschiedene Lsgg. mit guter Tierkohle (die Lsgg. zeigten blaue, dem Petroleum ähnliche Fluorescenz); er sublimierte es bei möglichst niedriger Temperatur; das Sublimat besteht aus äußerst dünnen, rhombischen Blättchen, die gestielt und einzeln betrachtet farblos, in größerer Anzahl aber gelb gefärbt sind; er kochte es mit Na und fraktionierte; er setzte es in Benzollsg. durch mehrere Wochen dem Sonnenlichte aus und behandelte es in Acetonlsg. mit $KMnO_4$ in Aceton, er erhielt es immer wieder gelb gefärbt und schließt daraus, daß die gelbe Farbe entgegen mehrfachen Angaben in der Literatur eine dem Pyren zukommende Eigenschaft ist (mit Amylalkohol und Na wird Pyren entfärbt unter B. von *Pyrenhexahydrür*, farblosen, glänzenden, langen Spießen vom F. 127°). Gestützt wird dieser Schluß durch die Tatsache, daß eine ganze Reihe von Derivaten des Pyrens gefärbt sind,

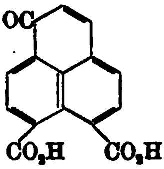
von denen zu erwarten wäre, daß sie farblos sind, wenn nicht dem Pyren selbst vermöge seiner Struktur Farbe zukommen würde.

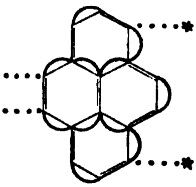
Vf. stellt nun für das Pyren folgende Strukturformel IV. auf, aus welcher sich

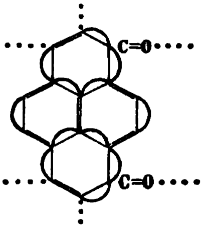
I.  II.  III.  IV. 

seine Farbe und auch sein anderes Verhalten leicht erklären lassen. Die Formel ist chinoid, enthält nur einen einzigen Benzolring und keinen Naphthalin- und Phenanthrenkern. Bei der Oxydation wird der Naphthochinonkern in den Naphthalinkern übergehen; dem tiefroten *Pyrenchinon* kommt Formel V. zu, in der zweimal die chromophore Gruppe ·C:C·C:O in cyclischer Anordnung vorkommt. Die *Pyrensäure* VI., welche diese Gruppe nur einmal enthält, ist nur mehr gelb, u. die bei weiterer Oxydation entstehende Naphthalintetracarbonsäure ist farblos. Im Lichte von Thieles Theorie nimmt Formel IV. die Gestalt VII. an; die Oxydation zu Pyrenchinon und die Umwandlung des Naphthochinonkerns zum Naphthalinkern zeigt Formel VIII.

V. 

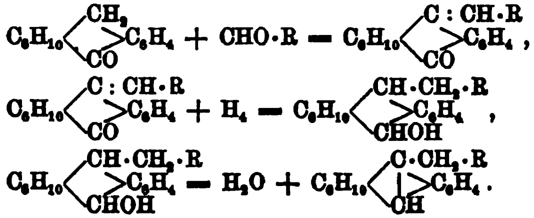
VI. 

VII. 

VIII. 

Die Formel des Pyrens, die früher ein Argument gegen Kekulés Benzolformel war, kann jetzt als Stütze dafür dienen. (Liebigs Ann. **351**. 218—32. [27/5. 1906.] Prag. Chem. Inst. d. Deutschen Univ. Aus d. Lieben-Festschrift.) Bloch.

Marcel Godchot, *Konstitutionsformel des Octohydroanthracens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 250; **141**. 1028; C. **1905**. I. 679; **1906**. I. 367.) Das Octohydroanthracen wird durch $KMnO_4$ in wss. oder Acetonlsg. zu *Phthalsäure* oxydiert. — Das durch Oxydation des Octohydroanthracens mittels CrO_3 entstehende *Hexahydroanthron* vereinigt sich mit den aromatischen Aldehyden in Ggw. von Alkali zu Alkylidenhexahydroanthron, welches bei der Reduktion mittels Na u. A. in sekundäres Alkyloctohydroanthranol übergeht. Letzteres verliert beim Erhitzen 1 Mol. W. unter B. von Alkylhexahydroanthracen:



Benzylidenhexahydroanthron, $C_{21}H_{20}O$, aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Hexahydroanthron in alkoh. Lsg. in Ggw. einiger Tropfen konz. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, schwach gelbliche, prismatische Nadeln aus Essigester, F. 137—138°, wl. in h. A., ll. in Essigester, Lg., Bzl. und Chlf., gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung, bildet weder ein Semicarbazon, noch ein Oxim. — *Dibromid*, $C_{21}H_{20}OBr_2$, aus äquimolekularen Mengen von Benzylidenhexahydroanthron u. Brom in CS_2-Lsg., farblose Prismen aus A., F. 160° unter Zers., wl. in A., leichter in Chlf. und Bzl., erzeugt mit konz. H_2SO_4 Gelbfärbung. — *Sekundäres Benzyl-γ-octohydroanthranol*, $C_{21}H_{24}O$, aus 10 g Benzylidenhexahydroanthron, 350 g absol. A. und 10 g Na, farblose Nadeln aus verd. A., F. 169°, ll. in A., Ä., Bzl. ohne Fluorescenz, färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb, bildet kein Phenylurethan, spaltet sich bei der Dest., selbst unter vermindertem Druck, in W. und Benzyl-γ-hexahydroanthracen. — *Benzyl-γ-hexahydroanthracen*, $C_{21}H_{22}$, durch Erhitzen von 1 Tl. Benzyloctohydroanthranol mit 5 Tln. Kaliumdisulfat, Fl., Kp_{20}. 255—258°, erstarrt bei —20° noch nicht, D^0. 1,253, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. mit blauer Fluorescenz. Pikrat, $C_{27}H_{25}O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 120°, ll. in Bzl., Aceton und Lg., zers. sich in Berührung mit W. in seine Komponenten. — *Anisolenhexahydroanthron*, $C_{22}H_{22}O_2$, aus Anisaldehyd und Hexahydroanthron in Ggw. von Kalilauge, gelbe Tafeln aus Essigester, F. 152°, wl. in A., leichter in Essigester, Bzl. und Chlf., färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot, reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Semicarbazid. — *Cuminidenhexahydroanthron*, $C_{24}H_{26}O$, aus Cuminaldehyd und Hexahydroanthron, gelbliche Blättchen, F. 148°, zl. in Bzl., Aceton u. Essigester, färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot.

Die Organomagnesiumverbb. der aromatischen KW-stoffe reagieren mit Hexahydroanthron unter B. der betreffenden tertiären Alkohole, die jedoch sofort unter Austritt von W. in die Alkylhexahydroanthracene übergehen:

$$C_6H_{10}\left\langle {CO \atop CH_2} \right\rangle C_6H_4 + RMgX = C_6H_{10}\left\langle {C(OH)\cdot R \atop CH_2} \right\rangle C_6H_4 + MgXOH,$$

$$C_6H_{10}\left\langle {C(OH)\cdot R \atop CH_2} \right\rangle C_6H_4 = H_2O + C_6H_{10}\left\langle {C\cdot R \atop \| \atop CH} \right\rangle C_6H_4.$$

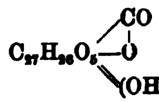
Benzylhexahydroanthracen, $C_{21}H_{22}$, aus Benzylmagnesiumchlorid u. Hexahydroanthron in Ggw. von Ä., Fl., Kp_{20}. 255—258°, ist identisch mit dem vorhergehenden Benzylhexahydroanthracen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß dem Octohydroanthracen nur eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln: $C_6H_{10}<(CH_2)_2>C_6H_4$ od. $C_6H_8<(CH_2)_2>C_6H_6$ zukommen kann, von denen die erstere die wahrscheinlichere ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 121—29. 20/2. École sup. de Pharm.; Lab. von JUNGFLEISCH.)

DÜSTERBEHN.

Th. Ulrich, *Über Columbin.* I. Mitteilung. (Vgl. HILGER, Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **50.** 8; C. **96.** I. 375.) Zur Darst. von *Columbin* extrahiert man die Colombowurzel in einer nach den Angaben des Vf. von P. HAAK angefertigten, im Original abgebildeten Modifikation des SOXHLETschen App. mit sd. Ä. Die völlig extrahierte Droge gibt im A. keine *Colombosäure* ab; diese findet sich also in der Wurzel nicht als solche, sondern entsteht erst bei mangelhafter Extraktion des Columbins durch Einw. von Kalkmilch. — Columbin, $C_{28}H_{30}O_9$, bildet rhombische (RAUSCHER) Blättchen oder Nadeln (aus A.), F. 182°; unl. in W., CS_2, Lg., Toluol, Xylol, Anilin, Amylalkohol, Bzn., wl. in k. Ä. u. A., zl. in sd. A., CH_3OH, Aceton, Chlf., Bzl., gut l. in sd. Ä., ist optisch inaktiv. Die Prüfung auf Methoxyl und Acetyl verlief negativ. (LIEBIGs Ann. **351.** 363—71. 22/2.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45.** 87—89. 9/2. 1907. [15/6. 1906.] [Aus d. LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

Otto Frey, *Über das Columbin.* II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Columbin liefert, entgegen der Behauptung Hilgers, bei 6-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Diacetylverb.*, $C_{28}H_{28}O_{9}(CH_3CO)_2$; weiße Nadeln (aus A.), F. 218°; in A. weniger l. als Columbin. — Zur Darst. der *Colombosäure*, $C_{28}H_{32}O_{10}$ = $C_{27}H_{30}O_7(OH)(CO_2H)$, erhitzt man 2 g Columbin in einem Silberkolben unter Rückfluß mit 0,5 g KOH in 10 ccm W. 3 Stdn. im H-Strom und zers. das entstandene K-Salz mit H_2SO_4; wetzsteinförmige Kryställchen (aus A.), F. 220°; sll. in h., weniger l. in k. W., ll. in A., Aceton und Bzl.; die Lsgg. schmecken intensiv bitter. — Columbin addiert in Chlf. 4 Mol. Br, doch ist die entstehende Verb. wegen baldiger Abspaltung von HBr nicht isolierbar. Durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lsg., Ansäuern des Filtrats mit H_2SO_4 u. Ausäthern erhält man eine braunrote, zähe, in A. l. M. Durch 6-stdg. Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 160° erfolgt Zers., wobei u. a. Aceton entsteht. — Die Verss. ergaben, daß das Columbin als Lacton der Colombosäure aufzufassen ist u. zwei alkoh. oder phenolische OH-Gruppen (vgl. nebenstehende Formel) u. 4 Doppelbindungen enthält. (Liebigs Ann. **351**. 372—78. 22/2.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 103—4. 16/2. 1907. [15/6. 1906.] [Aus der Lieben-Festschrift].) Bloch.



Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* XVI. Mitteilung. (Vgl. Vf., Liebigs Ann. **346**. 82; C. **1906**. I. 1886.) Zur Extraktion der fein zerschnittenen oder gepulverten Flechtenmasse bevorzugt jetzt Vf. statt des früher angewandten Ä. sd. Aceton, und zwar 2—3 Vol. desselben auf 1 Vol. Flechte. Bei Ggw. von *Usninsäure* wurde die Flechte vorher noch mit viel w. Bzl. extrahiert u. die S. daraus mit A. gefällt. Die Identifizierung der Usninsäure geschah durch F. 196°, Krystallform, Löslichkeit und Drehungsvermögen, die der *Fumarprotocetrarsäure*, bei etwa 235° sich verfärbend, über 250° eine schwarze, glänzende M. liefernd, durch B. von *Fumarsäure*, sowie durch Löslichkeit und Verhalten gegen $FeCl_3$ (Rotfärbung), HCl-haltigen A. (B. eines blaugrünen amorphen Prod.), konz. H_2SO_4 u. alkoh. KOH (B. von *Cetrarsäure*). — 1. Ramalina subfarinacea Nyl. Diese Flechte enthält etwa $^1/_2$% *d-Usninsäure* neben 3—3$^1/_2$% *Salazinsäure*, $C_{19}H_{14}O_{10}$, kurze Nädelchen (aus Essigsäure), bei 220—230° sich verfärbend und von 260° an schwarzbraun, von bitterem Geschmack entgegen O. Hesse (Journ. f. prakt. Ch. [2] **62**. 446; C. **1901**. I. 185). Liefert mit Acetanhydrid *Salazinarsäure*, F. 206—207°, von bitterem Geschmack, $C_{21}H_{16}O_{11}$, deren Formel durch Mol.-Gew.-Best. in Bzl. bestätigt wurde, so daß die Hessesche Formel (Journ. f. prakt. Ch. [2] **63**. 536; C. **1901**. II. 489) für Salazinsäure nicht richtig sein kann. Durch KOH wird Salazinsäure in *Salazininsäure*, über 240° sich dunkler färbend, verwandelt, ebenso zers. sie sich mit NH_3. Als Sitz der Salazinsäure ist das Mark der Flechte und die Soredien anzunehmen. — 2. Ramalina scopulorum (Dickson). Diese Flechte enthält neben *d-Usninsäure* einen als *Skopulorsäure* bezeichneten Bitterstoff, $C_{10}H_{16}O_9$, Nädelchen (aus sd. Essigsäure), bei etwa 245° sich verfärbend, bei etwa 260° unter Gasentw. schm., swl. in Ä., sd. Bzl., l. in sd. absol. A., h. Eisessig und Aceton. $FeCl_3$ färbt violett; liefert bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 0,3 g S. mit 10 ccm Acetanhydrid am Rückflußkühler ein *Monoacetylderivat*, $C_{21}H_{18}O_{10}$, Nädelchen (aus h. Essigsäure), F. 235—236°, während unter anderen Bedingungen bei Einw. von Acetanhydrid *Verbb.*, F. 245, bezw. 173°, entstanden. — 3. Ramalina kullensis (Zopf). Neben 1‰ d-Usninsäure isolierte Vf. aus dieser Flechte noch etwa 2% eines *Kullensissäure* genannten Bitterstoffes der Formel $C_{22}H_{12}O_{12}$, über 260° verkohlend, swl. in sd. Ä., l. in sd. A. und Aceton. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot, die beim Eindunsten nach Zusatz von HCl schließlich einen grünen Körper liefert. — 4. Aus Ramalina minuscula (Nylander) gewann Vf. nur d-Usninsäure. — 5. Aus

Ramalina Landroensis (Zopf) erhielt Vf. neben d-Usninsäure ($^1/_2$%) eine *Landroensin* genannte Substanz (kaum 1‰), rhombische Platten (aus Bzl.), l. in sd. absol. A., sll. in h. Bzl., unl. in Alkalien. — 6. Ramalina obtusata (Arnold) Die Flechte enthielt sehr wenig *Usninsäure* neben *Obtusatsäure*, Nädelchen (aus Aceton), F. 191°, u. *Ramalinellsäure*, Nädelchen (aus h., verd. Aceton), F. 160°. — 7. Cladonia fimbriata (L.) Fr. var. simplex (Weis). Diese Flechte aus der Eifel war frei von *Atranorsäure* und wies etwa 1% *Fumarprotocetrarsäure* u. $^1/_2$% einer *Fimbriatsäure* genannten Fettsäure, Nädelchen (aus Ä.), F. 99—98°, auf. Dieselbe Flechte vom Dortmund-Emskanal bei Münster i. W. enthielt dagegen *Atranorsäure* und 1% *Fumarprotocetrarsäure*, aber nur ganz geringe Mengen von *Fimbriatsäure*. — 8. Cladonia fimbriata (L.) var. cornuto-radiata Coem, in der Hesse (Journ. f. prakt. Ch. [2] **62**. 448; C. **1901**. I. 185) *Protocetrarsäure* gefunden hatte, enthält nur Fumarprotocetrarsäure, die ja leicht (vgl. Hesse, Journ. f. prakt. Ch. [2] **70**. 462; C. **1905**. I. 257) *Cetrarsäure* bildet schon bei Anwendung nicht indifferenter Extraktionsmittel. — 9. Cladonia pityrea (Flörke) var. cladomorpha Flörke war frei von *Usninsäure* und ergab nur *Fumarprotocetrarsäure*. — 10. Cladonia squamosa (Scop) var denticollis (Hoffm.) Flörke. In dieser Flechte fand Vf. keine Usninsäure, sondern nur *Squamatsäure*, F. 215° unter Gasentw. — 11. Cladina silvatica (L.) var. condensata Flörke. Diese Flechte enthält *l-Usninsäure* und gehört also unmöglich in den Verwandtschaftskreis der Cl. alpestris, sondern ist als besondere Varietät von dieser abzutrennen. — 12. Cladonia verticillata (Hoffm.) var. subcervicornis Wainio. Aus dieser bitter schmeckenden Flechte isolierte Vf. etwa 1% *Fumarprotocetrarsäure* und sehr geringe Mengen eines in den Schlauchfrüchten und den Spermogenien der Flechte vorhandenen roten Farbstoff, *Cervicornin* genannt, neben *Atranorsäure*. — 13. Cladonia chlorophaea (Flörke) enthält *Fumarprotocetrarsäure* u. *Chlorophäasäure*, Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 169° unter Gasentw., ll. in k. Ä., A., Eg. und sd. Bzl. — 14. Cladonia gracilis (L.) var. chordalis (Flörke) Schaer enthält *Fumarprotocetrarsäure*. — 15. Cladonia crispata (Ach.) var. gracilescens (Rabenh.). Isoliert wurde *Squamatsäure*, F. 214—215°. — 16. Cladonia squamosa (Scop.) var. multibrachiata (Flörke) f. pseudocrispata Sandstede enthielt *Squamatsäure*, die sich auch in 17. Cl. squamosa (Scop) var. multibrachiata Flörke f. turfacea (Rehm) fand. — 18. Hypogymnia farinacea (Bitter). Vf. gewann aus dieser Flechte *Atranorsäure* (etwa $^1/_2$%) und etwa $4^1/_2$% *Farinacinsäure*, $C_{28}H_{32}O_8$, Nädelchen (aus Eg.), F. 202—203°, die in ihren Eigenschaften und in denen des *Acetylprod.*, F. 156—157°, mit der *Physodsäure* von Hesse (Journ. f. prakt. Ch. [2] **57**. 416; C. **98**. II. 491) übereinstimmt, sich von ihr aber durch die Elementaranalyse und das Mol.-Gew. — gefunden wurde ebullioskop. in Aceton 474,3 und 488,4, ber. 472 — unterscheidet. (Liebigs Ann. **352**. 1—44. 7/2. 1907. [6/10. 1907.] Münster i. W. Botan. Inst.) Roth-Cöthen.

Berthelot und **Ph. Landrieu**, *Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger stickstoffhaltiger, physiologisch wichtiger Stoffe.* Untersucht wurden Hämatin, Hämoglobin und Bilirubin. Die Verbrennungswärme des *Hämatins* (64,0% C, 5,1% H, 9,9% N, 9,9% Fe, 11,1% O etc.) betrug pro 1 g der bei 115° getrockneten Substanz 5231 Cal. bei konstantem Volumen, 5236 Cal. bei konstantem Druck, die Bildungswärme von 1 g Substanz +1691 Cal. — Die Verbrennungswärme des *Bilirubins* (66,01% C, 6,01% H, 9,03% N, 18,95% O) betrug für 1 g der bei 115° getrockneten Substanz 6787 Cal. bei konstantem Volumen, 6793 Cal. bei konstantem Druck, die für die Formel $C_{16}H_{18}O_4N_2$ berechnete Verbrennungswärme 2051,5 Cal., die Bildungswärme für 1 g Substanz +1505 Cal., für die Formel $C_{16}H_{18}O_4N_2$ 454,5 Cal. — Die Verbrennungswärme des Pferde*hämoglobins* betrug für 1 g der

über H_2SO_4 getrockneten Substanz 5822 Cal. bei konstantem Vol., 5826 Cal. bei konstantem Druck, für 1 g der bei 115° getrockneten Substanz 5889 Cal. bei konstantem Druck, die Bildungswärme 1091 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 457—59. [4/3.*].) Düsterbehn.

J. **Boes**, *Trimethylcumarone.* Vf. isolierte aus einer Teerölfraktion vom Kp. 235 bis 245° ein Gemisch von Trimethylcumaronen, Fl. von charakteristischem Cumarongeruch, Kp. 240°, erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung nicht, D^{17}. 1,0204, n_D^{17} = 1,5471, entfärbt Bromwasser in der Kälte, färbt sich mit h. konz. H_2SO_4 dunkelrot; Pikrat, gelbe, wenig beständige Nadeln aus verd. A., F. 105° unscharf. (Apoth.-Ztg. **22**. 177. 6/3.) Düsterbehn.

Gustav **Heller**, *Über die Farbenerscheinung der alkalischen Isatinlösung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 938; **39**. 2334; C. **1904**. I. 1216; **1906**. II. 512.) Das Natriumsalz des *Isatins* enthält das Na am N gebunden, ist also ein Pseudosalz. Seine violette Lsg. in W. geht mit einer von den Rk.-Bedingungen abhängigen Geschwindigkeit in die gelbe Lsg. des isatinsauren Na über. Da nun aus dem Na-Salz das O-Silbersalz des Isatins erhalten wird, u. da ferner das Dioxindol nur das O-Natriumsalz bildet, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß die B. des isatinsauren Na über das O-Salz führt, wie umgekehrt die Umwandlung der Isatinsäure über aci-Isatin zum pseudo-Isatin führen dürfte. Dann muß aber der Übergang des N-Na-Salzes in das O-Na-Salz ein momentaner sein, da weder die qualitative Unters., noch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (s. folgendes Ref.) Anhaltspunkte für die Existenz eines Zwischenprod. ergeben.

Experimenteller Teil (mit Otto **Nötzel**.) *N-Isatinnatrium.* 1,5 g Isatin, in 6 g absol. A. suspendiert, lösen sich in einer Lsg. von 0,2 g Na in 4 g A.; gewöhnlich erfolgt sofortige Abscheidung des Salzes, das nach dem Filtrieren durch Verreiben mit A. gereinigt wird. $Na \cdot C_8H_4O_2N$ ist fast schwarz und wird durch Spuren von Feuchtigkeit rötlich; es ist wl. in A. Das Salz, in Bzl. verrührt, gibt mit wenig überschüssigem Benzoylchlorid unter Gelbfärbung *N-Benzoylisatin*, $C_{15}H_9O_3N$, das nach einigem Stehen mit verd. Na_2CO_3 gewaschen und nach dem Trocknen aus viel h. A. umkrystallisiert wird, F. 206°; beim Umkrystallisieren aus Aceton entsteht eine Mol.-Verb. mit 1 Mol. Aceton, $C_{18}H_{15}O_4N$, F. 211°. Beim Erhitzen mit 4 Teilen CH_3J setzt sich das Na-Salz bei 100° zu *N-Methylisatin*, $C_9H_7O_2N$, um, das aus h. W. in roten Nadeln, F. 134°, erhalten wird. — *N-Äthylisatin*, rote Platten aus Ä., F. 195°, bildet sich analog. Durch Erhitzen des Na-Salzes mit Jod und Ä. auf 100° entsteht eine *blaue, labile Verb.*, die von h. W. in Isatin und Jod zerlegt wird. — *O-Isatinsilber*, $Ag \cdot C_8H_4O_2N$, wird als bordeauxroter Nd. beim langsamen Eintragen von 6 g fein zerriebenem N-Na-Salz in eine Lsg. von 9 g $AgNO_3$ in 180 g W. erhalten; es wird von NaOH unter Abscheidung von Ag_2O gelöst. Das sorgfältig getrocknete Ag-Salz liefert *O-Methylisatin*, blutrote Prismen aus konz. Bzl.-Lsg., F. 101—102°, wenn man es im Dunkeln mit der dreifachen Menge Bzl. und 1 Tl. CH_3J unter zeitweiligem Schütteln drei Tage stehen läßt. Der Methyläther wird durch Einw. von Licht oder Feuchtigkeit leicht in *Methylisatoid*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$, umgewandelt. Die O-Benzoylverb. konnte nicht erhalten werden. — *Dianilisatin*, $C_{20}H_{15}N_3$, entsteht beim Versetzen einer konz. Bzl.-Lsg. des O-Methylisatins mit überschüssigem Anilin; nach Zusatz von Lg. scheiden sich dunkelrote Krystalle ab, die, aus h. Bzl. krystallisiert, bei 210° schm. Dieselbe Verb. wird aus α-Isatinanilid und Anilin bei Wasserbadtemperatur erhalten. Sie ist zwl. in h. A. und Aceton, leichter in Chlf.; NaOH verändert sie nicht, HCl zerlegt in Isatin und Anilin; konz. H_2SO_4 löst mit schmutziggrüner Farbe. Zum Unterschied von α-Isatinanilid ist das Dianilid sehr beständig gegen Reduktions-

mittel; im allgemeinen tritt eine Entfärbung der Lsg. ein, Luftsauerstoff bildet aber die Substanz schnell zurück; Indigo wurde nicht erhalten. *α*-Isatinanilid konnte auch bei Verwendung geringer Anilinmengen nur gelegentlich als Zwischenprod. bei der B. des Dianilids aus dem Methyläther isoliert werden. Phenylhydrazin erzeugt bei lebhafter Rk. aus O-Methylisatin in Bzl. *α-Isatinphenylhydrazon*, $C_{14}H_{11}ON_3$, dunkelrote Nadeln aus h. Aceton, F. 239°, wl. in A., swl. in Chlf. und Benzol, das identisch ist mit *Benzolazoindoxyl* (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 2190).

Isatinsaures Natrium, $Na \cdot C_8H_6O_3N$, bildet sich beim Verreiben von 4,5 g Isatin mit einer Lsg. von 1,8 g NaOH in 4,5 g W.; durch Zusatz von absol. A. wird die Abscheidung vollständig. Nach dem Auflösen in wenig W. scheidet sich das Salz bei langsamer Zugabe von Alkohol rein aus. Verss., mittels Dimethylsulfat und Na_2CO_3 Isatinsäureester zu gewinnen, ergaben ein Gemisch mehrerer Substanzen. Isatinsaures Ag, in Ä. suspendiert, liefert mit CH_3J Isatin u. N-Methylisatin, wobei letzteres wohl durch Kondensation des intermediär gebildeten Esters entsteht. Der Vergleich der Lsg. des N-Isatinnatriums mit der des isatinsauren Na in ihrem Verhalten gegen Metallsalzlsgg. ergab folgendes: N-Isatinnatrium gibt meistens gelbrote Ndd., mit Cu-Salz einen braunen, mit Pb-Salz einen gelben, im Überschuß des Lösungsmittels l. Nd., während Fe''-, Ca- oder Sr-Salze nicht fällen; isatinsaures Na gibt mit $FeSO_4$ einen rotbraunen Nd., mit Pb-Lsg. einen gelben, Cu- und Ca-Salze fällen nicht. Versetzt man nun Proben einer N-Isatinnatriumlsg. in halbstündigen Intervallen mit Cu- und Fe-Salz, so beobachtet man Abnahme der Cu-Fällung und Zunahme des Fe-Nd., entsprechend der Umwandlung des Salzes in isatinsaures Na. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1291—1300. 13/4. [13/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) FRANZ.

Ernst Deussen, Gustav Heller und **Otto Nötzel**, *Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von N-Isatinnatrium und isatinsaurem Natrium*. Die Umwandlung des *N-Isatinnatriums* in *isatinsaures Natrium* (vgl. vorst. Ref.) wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Eine Lsg. einer Konzentration von 0,5% zeigte bei 25° für $\varkappa \cdot 10^3$ nach 3 Min. 0,244, nach 230 Min. 0,209 als Endwert. Aus dem Verlauf der Kurve, welche anfangs stark, dann langsamer fällt, ist eine Umwandlung des N-Salzes in das O-Salz nicht abzuleiten. Für die Leitfähigkeit des isatinsauren Na bei verschiedenen Konzentrationen wurden folgende Werte gefunden:

v	10	20	40	80
μ	64,1	68,4	71,1	77,5.

Die B. von *Isatin* aus *Isatinsäure* wurde an der Leitfähigkeit einer Lsg. von 0,0935 g des Na-Salzes in 20 ccm W. und 5 ccm $^1/_{10}$-n. HCl bei 25° studiert. Anfangs war starke Abnahme zu beobachten, nach 5 Stdn. begann Isatinabscheidung, und nach 28—29 Stdn. wurde der Endwert erreicht. Nach 2 Min. war $\varkappa \cdot 10^3$ = 0,630, nach 28$^1/_4$ Stdn. 0,287. Zieht man vom ersteren Wert die Leitfähigkeit des NaCl bei dieser Konzentration $\varkappa$ = 0,00221 ab, so findet man 0,0041 als Leitfähigkeit der Isatinsäure, woraus der Dissoziationsgrad für v = 50 zu 0,54 berechnet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1300—3. 13/4. [13/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) FRANZ.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen in der Pyranreihe. VI. γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuren* $C_nH_{2n-8}O_5$. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 452; C. **1906**. I. 1105 u. S. 1053.) Die Salze der Pyrandicarbonsäuren lassen sich nur schwer in völlig reinem Zustande gewinnen; die Kupfersalze können bei 100° nicht ohne teilweise Zers. getrocknet werden. Die korrespondierenden Säurechloride sind,

ausgenommen beim ersten Gliede der Reihe, Fll., welche sich beim Fraktionieren, selbst im absol. Vakuum, zersetzen. Die Verss., die Pyrandicarbonsäuren in die korrespondierenden γ-Pyrane, in die entsprechenden Pyridin- oder Pyronderivate zu verwandeln, mißlangen sämtlich. Das O-Atom des Pyrankerns vermag weder Salze, noch Doppelsalze, noch Pyrylsalze, sondern lediglich unbeständige Halogenadditionsverbb. zu bilden, welche aus Alkalijodiden Jod frei machen.

γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäure, $C_7H_6O_5$ = COOH·C:CH·CH₂·CH:C(COOH)·O, durch Auflösen von Diketopimelinsäure in der 5fachen Gewichtsmenge k. konz. H_2SO_4 und Eintragen der M. in Eis nach 5-stdg. Stehen, farblose Nadeln aus sd. W., unschmelzbar, wl. in sd. W., unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $C_7H_4O_5Cu·4H_2O$, blaues, amorphes, lichtempfindliches Pulver. — *γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_5$, Krystalle aus verd. A., F. 121°. — *γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_5$, schwach gefärbte Tafeln aus Ä. + PAe., F. 37°, sll. in den organischen Lösungsmitteln. — *γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuredichlorid*, $C_7H_4O_3Cl_2$, schwach gefärbte Krystalle aus Bzl., F. 112°. — *γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäurediamid*, $C_7H_8O_3N_2$, kleine Krystalle aus Ameisensäure, zers. sich bei 250°, ohne zu schm., unl. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuredianilid*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$, Krystalle aus Ameisensäure, F. 255°. — Durch Alkalien wird die Pyrandicarbonsäure tiefgehend gespalten, durch eine sd. $HgCl_2$-Lsg. dagegen in Diketopimelinsäure verwandelt. — *Dibromverb. der γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäure*,

$C_7H_6O_5Br_2$ = COOH·C:CH·CH₂·CH:C(COOH)·O:Br₂, aus den Komponenten in CS_2- oder Eg.-Lsg., farblose Krystalle aus Essigester, die 1 Mol. Essigester enthalten, dieses aber leicht verlieren; weißes Krystallpulver, zers. sich bei 205°, ohne zu schm., sll. in W. unter Zers., macht aus alkoh. und wss. KJ-Lsgg. Jod frei, bildet weder Salze, noch Doppelsalze.

γ-Methylpyran-α,α'-dicarbonsäure:

$C_8H_8O_5$ = COOH·C:CH·CH(CH₃)·CH:C(COOH)·O,

aus β-Methyldiketopimelinsäure und k. konz. H_2SO_4, farblose Krystalle aus sd. W., F. gegen 260° unter Zers., in W. leichter l. als die Pyrandicarbonsäure. $C_8H_6O_5Cu$ + $2CH_3COOH$ + $2H_2O$, aus der S. und Kupferacetat in sd. wss. Lsg., grüne Krystalle. — *γ-Methylpyran-α,α'-dicarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_5$, Krystalle aus verd. A., F. 79—80°. — *Dibromverb. der γ-Methylpyran-α,α'-dicarbonsäure*, $C_8H_8O_5Br_2$, weißes Krystallpulver aus Essigester + PAe., zers. sich bei 190°, ohne zu schm. — *γ-Äthylpyran-α,α'-dicarbonsäure*, $C_9H_{10}O_5$, farblose Krystalle aus W. oder Essigester, F. 225° unter Zers. $C_9H_8O_5Cu·3H_2O$, hellgrünes, amorphes Pulver. — *γ-Äthylpyran-α,α'-dicarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_5$, schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 64°. — *γ-n.-Hexylpyran α,α'-dicarbonsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$ + H_2O, Nadeln aus verd. A., F. 220° unter Zers., ll. in A., Ä. und Essigester, l. in h. Eg., unl. in W. $C_{13}H_{16}O_5Cu$ + $1,5H_2O$, grünes, amorphes Pulver. — *γ-n.-Hexylpyran-α,α'-dicarbonsäuremethylester*, $C_{15}H_{22}O_5$, Nadeln aus verd. A., F. 72°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 129—46. 20/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

J. Herzig und R. Tscherne, *Über Reso- und Galloflavin*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 25. 603; C. 1904. II. 907.) Das Studium der Resoflavinderivate durch J. Tichatschek hat zu einem sehr wahrscheinlichen Ausdruck für die Zus. derselben geführt. Die mit Persulfat erhaltenen Derivate der Gallussäure dürften dem Resoflavin analog zusammengesetzt sein. — *Acetylresoflavin*, $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O_2)_2$; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 275—279°. — *Methylresoflavin*, $C_{14}H_6O_4(OCH_3)_2$; bei der Darst. (vgl. a. a. O.) benutzt man zur Reinigung die Eigenschaft des Methylresoflavins, sich bei Wasserbadtemperatur in alkoh. KOH zu lösen und aus dem nach

Abdestillieren des Alkohols verbleibenden Rückstand beim Ansäuern und Erwärmen auf dem Wasserbad quantitativ wieder auszufallen. Gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 286—288°, swl. in A.; gibt mit methylalkoh. Kali und Methyljodid unter Aufhebung zweier anhydridartiger Bindungen einen *Äthereester* ($C_7H_8O_3)_x$ = $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ (weiße Krystalle aus A., F. 132—134°, sll. in A.), der durch alkoh. KOH zur *Äthersäure* $C_{20}H_{22}O_9$ = $C_{14}H_4O_3(OCH_3)_6$, Krystalle (aus A.), F. 197—199°, verseift wird. Äthereester und Äthersäure liefern beim Entmethylieren mit HJ unter Wasserabspaltung u. neuerlicher Anhydridbildung Resoflavin, so daß der Zusammenhang aller dieser Verbb. festgelegt ist. Aus dem Äthereester gelangt man über die vorläufig nicht darstellbare Norverb. $C_{14}H_{10}O_9$ zur Formel $C_{14}H_6O_7$ mit zwei anhydridartigen Bindungen für *Resoflavin*. Die Entstehung des Resoflavins aus der symm. m-Dioxybenzoesäure kann dann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

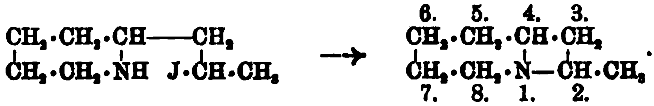
$$2C_7H_6O_4 + O_2 = C_{14}H_6O_7 + 3H_2O.$$

Aus Resoflavin, Dimethylsulfat und KOH entsteht ein Prod., das maximal 14,37% Methoxyl enthält. — Der in der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch beschriebene, aus symm. Dioxybenzoesäureäthylester u. Ammoniumpersulfat entstehende Farbstoff dürfte verunreinigtes Resoflavin sein.

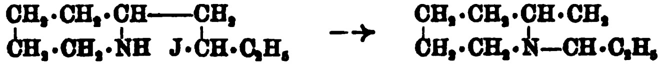
Der Farbstoff aus *Gallussäure und Luftsauerstoff in alkal. Lsg.* (*Galloflavin*) dürfte bei Annahme gleicher Entstehung wie Resoflavin die Zus. $C_{14}H_6O_9$ mit fünf freien Hydroxylen haben. — Dem Methylierungsprod. des Farbstoffs aus Gallussäure und Ammoniumpersulfat käme die Formel $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ zu; es gibt mit methylalkoh. KOH und Methyljodid analog dem Methylresoflavin einen *Methyläthereester* $C_{23}H_{28}O_{11}$ = $C_{14}HO_2(OCH_3)_9$, weiße Krystalle (aus A.), F. 84—87°.

Die beschriebenen Verbb. erinnern in ihrem Verhalten lebhaft an die Ellagsäure, welche sich nach GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 212; C. **1903**. I. 456) vom Diphenylmethylolid ableitet. Da beim Resoflavin nun der Lactoncharakter sicher nachgewiesen ist, so dürfte auch für die untersuchten Verbb. das Diphenylmethylolid die Stammsubstanz sein, und da die Darstellung gelber Farbstoffe aus aromatischen Oxysäuren und Sauerstoff eine allgemeine Rk. zu sein scheint, wäre Diphenylmethylolid die Stammsubstanz für eine neue Gruppe von Farbstoffen. (LIEBIGs Ann. **351**. 24—37. [25/4. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

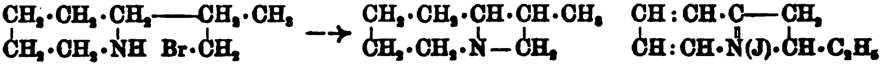
Karl Löffler u. Philipp Plöcker, *Über das 2-Äthylconidin und einige Piperidinbasen.* Nach früheren Unterss. von LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 161; **38**. 3329; C. **1904**. I. 671; **1905**. II. 1495) geht das Jodid des α-Pipecolylmethylalkins beim Erwärmen mit NaOH in eine bicyclische, tertiäre, gesättigte Base über, die den von HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 7) dargestellten δ-Conicein sehr ähnlich ist:



In der gleichen Weise sind jetzt aus den Halogenverbb. des α-Pipecolyläthylalkins (I.) und des α-Lupetidylalkins (II.) bicyclische Basen gewonnen worden. Für das diesen bicyclischen Basen gemeinsame achtgliedrige Kohlenstoff-Stickstoffskelett wird die Bezeichnung „*Conidin*“ eingeführt.

I. 

II. III.



Unter Abänderung des von MATZDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2709) angegebenen Verf. wurde das *α-Picolyläthylalkin*, $NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, durch 18—20-stünd. Erhitzen von α-Picolin mit W. und Propylaldehyd im Rohr auf 160 bis 170° dargestellt. — Aus dem Alkin wurde durch rauchende HJ und rotem P im Rohr bei 140° das entsprechende *Jodid*, $NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot C_2H_5$, erhalten; gelbliches, leicht bewegliches, intensiv riechendes Öl, schwerer als W.; unl. in W., ll. in A. und Ä. Bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen tritt molekulare Umlagerung ein. — Pt-Salz. Orangegelbe Säulen aus W., färbt sich bei 115° dunkelbraun bis schwarz und zers. bei 136—139°. — Beim Stehen einer alkoh. Lsg. von Jodbutylpyridin scheidet sich das *Pyridoniumjodid* $C_9H_{12}NJ$ (III.) als körnig-krystallinischer Nd. (F. 153—154°) ab. — Durch Reduktion mittels Na u. A. entsteht aus obigem Alkin das *α-Pipecolyläthylalkin*, $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$; Krystalle, erweichen bei 46°, schm. bei 55°. — Erhitzt man das Pipecolylalkin mit HJ und rotem P auf 140°, so erhält man das jodwasserstoffsaure Jodid in Form eines gelben Öles. — Dieses geht beim Erwärmen mit KOH (1 : 1) auf dem Wasserbade in das *2-Äthylconidin* (I.) über. Die mittels Wasserdampf isolierte und über das Pikrat gereinigte Base stellt ein wasserhelles Öl von Coniceingeruch dar, sd. bei 176—183°, ist unl. in W., ll. in A. und Ä. und beständig gegen $KMnO_4$. D_4^{15}. 0,8991. — Der unscharfe Siedepunkt läßt auf ein Gemenge zweier diastereomerer Körper schließen. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln, sll. in absol. Alkohol. — $C_9H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln; F. 132—135°. — $(C_9H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Braune Krystalle, schwärzen sich bei 205°, schm. bei 210° unter Zers. — $HgCl_2$-Salz. Prismen; F. 220—221°. — *Jodäthylat*. Nadeln, schm. bei 222° unter Zers. — *Chloräthylat*, aus dem Jodäthylat durch AgCl; Schuppen. — Pt-Salz des Chloräthylats, $(C_{11}H_{22}NCl)_2PtCl_4$. Braune Nadeln, färben sich beim Erhitzen dunkler und sind bei 250° völlig geschwärzt, ohne zu schmelzen.

Zur Darst. des *α-Butenylpyridins*, $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus dem dann durch Reduktion das Homoconiin gewonnen werden sollte, erwies sich das von MATZDORFF angegebene Verf., Erhitzen des α-Picolyläthylalkins mit rauchender HCl auf 190° als nicht geeignet. Auch Erwärmen des Alkins mit konz. H_2SO_4 und Eg. auf 160—165° gab nur geringe Mengen des Butenpyridins. — $C_9H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln, F. 154°. — Au-Salz. Tafeln; F. 154—156° (Zers.). — Hg-Salz. Schmutzigweiße Nadeln; F. 93—94°. — Diese wenig befriedigenden Resultate ließen die Vff. die Darst. des *α-Butylpyridins* aus dem Alkin direkt versuchen. Zweckmäßig führt man das α-Picolyläthylalkin in das Jodid über, gibt zu der Lösung rauchende HCl und trägt dann bei 0° in diese Lsg. Zinkstaub ein. Das mittels Wasserdampf isolierte und über das Pikrat gereinigte *α-Butylpyridin*, $C_9H_{13}N$, ist ein pyridinartig riechendes Öl; Kp. 189—192°; D_4^{15}. 0,9135; unl. in W. — $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Säulen; F. 85°. — Pt-Salz. Rotbraune Tafeln; F. 144—145°. — $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln; F. 94°. — Hg-Salz. Nadeln; F. 102°. — Es wurde der Vers. gemacht, bei obigem Reduktionsverf. die HJ durch HBr zu ersetzen. — Beim Erhitzen des Picolyläthylalkins mit rauchender HBr und P auf 130—140° entsteht das *α-Brombutylpyridin*, das jedoch infolge seiner geringen Beständigkeit nicht in reinem Zustande isoliert werden kann. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 143—145°. — $(NC_5H_4 \cdot C_4H_8Br \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Braune Blättchen; färben sich beim Erhitzen braun und schm. bei 145—150° unter Zers. — Beim Erhitzen auf 50° lagert sich das Brombutylpyridin in das *Pyridoniumbromid* $C_9H_{12}NBr$ um; sehr hygroskopische Krystalle; F. 135—140°. — Beim Schütteln des Pyrido-

niumbromids in wss. Lsg. mit AgCl entsteht das entsprechende, sirupöse *Chlorid.* — $(C_9H_{12}NCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln, schwärzen sich beim Erwärmen und schm. bei 212—213° unter Zers. — Bei der Reduktion des α-Brombutylpyridins mit Zinkstaub und HCl wird eine Base erhalten, die dem oben beschriebenen α-Butenylpyridin isomer ist und gleichfalls als Pikrat isoliert wird. Die freie Base sd. bei 197° und reduziert schwefelsaure $KMnO_4$-Lsg. — Pikrat, gelbe Krystalle; F. 153°. — $(C_9H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln; F. 162—163° (Zers.). — Goldsalz. Nadeln; F. 130°. — Hg-Salz. Nadeln; F. 130°. — Die Isomerie der beiden Butenylpyridine ist vielleicht auf eine verschiedene Lage der Doppelbindung zurückzuführen, so daß diesen Verbb. die Formeln $NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ u. $NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ zukommen.

Bei der Reduktion des α-Butylpyridins mit Na u. sd. A. entsteht das *α-Butylpiperidin*, $C_9H_{19}N$; coniinartig riechende, leicht bewegliche Fl., Kp. 186—189°; D_4^{16}. 0,8529; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. HCl-Salz. Tafeln; F. 181—182°. — $(C_9H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln; F. 137—140°; wl. in k. W., ll. in wss. A. — Gibt man die Base zu einer Lsg. von d-Weinsäure in wenig W., so erhält man einen Sirup, aus dem sich nach dem Impfen mit d-weinsaurem Coniin das *d-weinsaure Salz des d-α-Butylpiperidins*, $C_9H_{19}N\cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$, krystallinisch ausscheidet. — Die aus dem Salz durch NaOH abgeschiedene ölige Base ist optisch aktiv; $[\alpha]_D = 15{,}72°$; D. 0,8512. — $(C_9H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gleicht dem Racemkörper; F. 131—132°. — Die Base, die aus der sirupösen Mutterlauge des d-weinsauren Salzes abgeschieden wird, gibt mit l-Weinsäure bei einer obiger analogen Behandlung das *l-weinsaure Salz des l-α-Butylpiperidins*, $C_9H_{19}N\cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln; F. 41—42°. — Die aus dem Salze gewonnene Base ist linksdrehend; D. 0,8533; $[\alpha]_D^{16} = -18{,}70°$. — $(C_9H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$; F. 131—132°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1310—24. 13/4. [11/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler u. **Alfred Grosse**, *Über das 3-Methylconidin und einige Pyridinbasen.* Analog dem α-Pipecolylalkin und dem α-Äthylpipecolylalkin (vgl. vorstehendes Referat) wird auch das α-Lupetidylalkin nach Ersatz des Hydroxyls durch Halogen in eine bicyclische Verb., das 3-Methylconidin, übergeführt:

I. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH & \text{——} & CH\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH & & Br\cdot CH_2 \end{matrix}$ ⟶ II. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot N\text{——}CH_2 \end{matrix}$

Das als Ausgangsmaterial für die folgenden Verss. dienende α-Äthylpyridin sollte zunächst aus dem α-Picolylalkin durch Erhitzen mit konz. HCl und Eg. auf 180° und Reduktion des so erhaltenen *α-Vinylpyridins* in saurer Lsg. mit Sn, bezw. Zn gewonnen werden. Die auf diese Weise gewonnene Base zeigte indes keinen konstanten Siedepunkt und hinterließ bei der Dest. einen ziemlich beträchtlichen Rückstand, der sich als das von LÖFFLER beschriebene Pyridoniumchlorid C_7H_8NCl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 161; C. **1904**. I. 672), erwies. Die Entstehung dieses Chlorids findet seine Erklärung durch die B. der Chlorbase aus dem Alkin und HCl und daraufffolgende Umlagerung derselben. Die Angabe LADENBURGs, daß bei der Dest. des Vinylpyridins Polymerisation eintritt, ist in diesem Sinne zu berichtigen. — Das *α-Äthylpyridin*, $NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_3$, erhält man aus dem Picolylalkin in 75% Ausbeute, wenn man in dem von KÖNIGS und HAPPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1345; C. **1902**. I. 1109) angegebenen Verf. HJ durch HBr ersetzt. Man erhitzt also das Alkin mit rauchender HBr und P auf 135°, fügt zu der filtrierten Lsg. konz. HCl und unter Abkühlung auf 0° Zinkstaub hinzu.

Bei der Einw. von Formaldehyd auf α-Äthylpyridin verlaufen drei Prozesse neben-, bezw. hintereinander. Erhitzt man nach LADENBURG und ADAM 40%ige

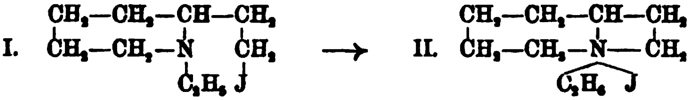
Formaldehydlsg. mit α-Äthylpyridin auf 160°, so erhält man das *α Lutidylalkin*, $NC_5H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, in 50% Ausbeute. — Beim Abdestillieren des Alkins aus dem Reaktionsgemisch hinterbleibt ein Rückstand, aus dem sich durch Steigerung der Temperatur das *Dimethylol-α-äthylpyridin*, $NC_5H_4 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$, isolieren läßt; Kp_{18}. 168—171°; sll. in W. u. A.; ist sehr hygroskopisch. — Pikrat, $C_9H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Krystallwarzen, F. 116—117°. — $C_9H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystalle, F. 125—126°. — $(C_9H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Rotbraune, in W. sll. Krystalle, F. 153—155°. — Abweichend von Königs und Happe, sowie von Ladenburg und Adam, gewannen die Vff. bei der Darst. des Aldols kein reines Äthylpyridin zurück, sondern erhielten ein nicht konstant sd. Gemenge (Kp. 148—220°), aus dem sich nach wiederholter fraktionierter Dest. das *α-1-Methylvinylpyridin*, $NC_5H_4 \cdot C(CH_3):CH_2$ (aus Fraktion 165—180°), als Pikrat isolieren ließ. Die Base sd. bei 170—173°, besitzt einen an α-Vinylpyridin erinnernden Geruch und entfärbt $KMnO_4$-Lsg.; D^{15}. 0,9706. — $C_8H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln, F. 135°. — $(C_8H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle, F. 163—164°. — Pikrat, $C_8H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Blätterige Krystalle, F. 148—149°. — Das Methylvinylpyridin wird durch Na und sd. A. zum „Isopropylpiperidin" (Ladenburg, Liebigs Ann. **247**. 74) reduziert.

Beim Erhitzen des α-Lutidylalkins mit rauchender HJ und P auf 130—135° entsteht das *Jodid*, $NC_5H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2J$; Öl von eigentümlichem Geruch, schwerer als W., unl. in W., ll. in A. und Ä. — $(C_8H_{10}NJ \cdot HCl)_2PtCl_4$. Braunrote Nadeln, schm. bei 142—145° unter Zers. — Pikrat, $C_8H_{10}NJ \cdot C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A., F. 87—89°. — Beim Erhitzen im Rohr auf 140—150° lagert das Jodid sich in das isomere, krystallinische *Pyridoniumjodid* um, das sich durch AgCl in das entsprechende *Chlorid* überführen läßt. — Pt-Salz des Pyridoniumchlorids, $(C_8H_{10}NCl)_2PtCl_4$. Fleischfarbenes, in W. unl. Pulver, schm. nicht bis 260°. — Beim Erhitzen des Dimethylol-α-äthylpyridins mit HJ auf 150° wird unter Ersatz nur einer Hydroxylgruppe durch J das *Jodid* $NC_5H_4 \cdot C(CH_3)(CH_2J) \cdot CH_2 \cdot OH$ als Öl von eigenartigem Geruch gewonnen. — $(C_9H_{12}ONJ \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelrote Klümpchen, beginnt bei 140° sich zu zers., schm. unscharf bei 153—155°. — $C_9H_{12}ONJ \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dunkelrote Krystalle, F. 89—90°; ll. in konz. HCl.

Das nach Ladenburg und Adam dargestellte *α-Lupetidylalkin* gibt ein krystallinisches Goldsalz, $C_8H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$; F. 105—106°. — Die Spaltung dieses Alkins mittels Camphersulfosäure in seine optisch-aktiven Komponenten mißlang. — Das aus dem Alkin durch HJ bei 130—135° erhaltene *Jodid* ist ll. und liefert keine Salze. — Das auf analoge Weise durch HBr dargestellte *Bromid* (I.) ist ein Öl und gibt ölige Salze. — Trägt man die bei der Bromierung erhaltene Lsg. in w. konz. KOH ein, so geht das Bromid (I.) in das *3-Methylconidin* (II.) über. Dieses stellt nach der Reinigung über das Pikrat eine farblose, coniceinartig riechende Fl. dar, sd. bei 158°, ist sehr giftig und wl. in W., ll. in A. und Ä.; D^{15}_{4}. 0,8946. — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle, F. 197—199°. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln, F. 150—151°. — Hg-Salz. Körniger, wl. Nd., F. 205—206°. — Pikrat, $C_8H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Blättchen, F. 194—195°. — *Jodäthylat*, $C_8H_{15}N \cdot C_2H_5J$. Krystallpulver, F. 169°; sll. in W. u. A., färbt sich allmählich gelb. — Pt-Salz des Chloräthylats, $(C_8H_{15}N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle, F. 185—187°. — Bei der Spaltung des Methylconidins können entsprechend den beiden asymm. Kohlenstoffatomen seines Moleküls 2 Racemformen auftreten. Der verhältnismäßig konstante Siedepunkt der Base und der glatte Schmelzpunkt ihrer Salze weisen darauf hin, daß hauptsächlich nur die eine Form entstanden ist. — Die Spaltung des Methylconidins in seine optisch-aktiven Komponenten erfolgt durch Weinsäure, und zwar wird durch Eintragen der Base in d-Weinsäure zunächst das *l-3-Methylconidin* abgeschieden. Die aus dem d-weinsauren Salze regenerierte Base zeigt $[\alpha]_D^{17} = -17{,}13°$. — d-Weinsaures Salz, $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle,

F. 93—94°. — Das Pt- und Au-Salz zeigen denselben Schmelzpunkt wie die racemische Base. — Die aus den Mutterlaugen des d-weinsauren Salzes gewonnene Base gibt mit l-Weinsäure das *l-weinsaure Salz des d-3-Methylconidins* (Krystalle, F. 93—94°). Die aus diesem Salz erhaltene Base zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{8} = +16^0$ und liefert Pt- und Au-Salze, deren Eigenschaften mit denen der racemischen Base übereinstimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1325—36. 13/4. [11/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler u. **Alfred Grosse**, *Versuch zur Synthese des Conidins.* Da sich das Conidin, der Stammkörper der in den vorstehenden Referaten beschriebenen bicyclischen Basen, über dem α-Pipecolylalkin nicht gewinnen ließ, wurde der Vers. gemacht, es, von dem von LADENBURG (LIEBIGs Ann. **301**. 137; C. **98**. II. 715) dargestellten N-Äthylpipecolylalkin ausgehend, zu erhalten. Die aus Alkin dargestellten halogenhaltigen Basen (I.) lassen sich durch Ringschluß in die entsprechenden Ammoniumverbb. (II.) überführen; diese spalten aber bei höherer Temperatur kein Halogenalkyl ab, sondern bilden unter Aufspaltung des Vierringes die Halogenbase zurück. Die so erhaltene Halogenbase läßt sich wiederum durch Kochen in alkoh. Lsg. in eine Halogenammoniumverb. überführen, deren Pt-Salz



einen ca. 15° höheren Schmelzpunkt als das Pt-Salz des durch erstmalige Umlagerung erhaltenen Halogenäthylats aufwies. Auch die Pt-Salze der freien Halogenbasen zeigten eine Differenz in ihren Schmelzpunkten. Ob diese Erscheinungen auf Dimorphismus zurückzuführen oder durch Asymmetrie des N (im Sinne LADENBURGs) zu erklären ist, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Beim Erhitzen von N-Äthyl-α-pipecolylalkin mit rauchender HBr und P auf 130° wird das *bromwasserstoffsaure N-Äthyl-α-2-bromäthylpiperidin*, $C_9H_{18}NBr \cdot HBr$, erhalten; Krystallwarzen aus Aceton, F. 172°. — $(C_9H_{18}NBr \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle, schm. bei 165—166° nach vorherigem Sintern. — Bei der analogen Umsetzung des Alkins mit HJ entsteht das *jodwasserstoffsaure N-Äthyl-α-2-jodäthylpiperidin* (I.), $C_9H_{18}NJ \cdot HJ$, Nadeln aus A., F. 165—166°, reduziert $PtCl_4$. — Die aus dem HJ-Salz durch Na_2CO_3 gewonnene Base geht beim Kochen in alkoh. Lsg. in das bicyclische *Conidinjodäthylat* (II.) über, das aus A. durch Ä. als weißes, hygroskopisches Krystallpulver ausgefällt wird. — Das aus dem Jodid durch AgCl dargestellte *Chlorid* gibt ein Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$, das in roten, bei 178° (Zers.) schm. Krystallen erhalten wird. — Erhitzt man das durch Eindampfen seiner wss. Lsg. gewonnene Chloräthylat unter 65 mm auf 150—160°, so wird das *N-Äthyl-α-2-chloräthylpiperidin*, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$, regeneriert (vergl. GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2388); Kp_{65}. 119—120°; Kp_{10}. 109—110°. — $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)PtCl_4$. Tafeln. F. 168—170°. — $C_9H_{18}NCl \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus W., F. 109—110°. — Beim Stehen scheidet das Äthylchloräthylpiperidin ein dunkel gefärbtes Öl ab. — Kocht man das Chlorid in alkoh. Lsg., so entsteht wiederum ein zerfließliches, *bicyclisches Chlorid*, dessen Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$, bei 192—193° schm. (vergl. Einleitung). — Führt man das N-Äthyl-2-α-bromäthylpiperidin, das aus seinem HBr-Salz (s. o.) durch Na_2CO_3 gewonnen wird, mittels AgCl in das N-Äthyl-α-2-chloräthylpiperidin über und fällt diese Base mit $PtCl_4$, so erhält man dunkelrote Krystalle eines Pt-Salzes, $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$, deren Schmelzpunkt bei 161 bis 163° liegt, während das Pt-Salz des durch Aufspaltung des Conidinchloräthylats gewonnenen Äthylchloräthylpiperidins (s. o.) bei 168—170° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1336—42. 13/4. [11/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Löffler u. **Herbert Grunert**, *Spaltung des Phenyl-α-picolylalkins in seine optisch-aktiven Komponenten.* Das *Phenyl-α-picolylalkin* wurde zuerst von ROTH aus Benzaldehyd und α-Picolin in Ggw. von W. bei 135° dargestellt. Diese Methode ist dann von BACH abgeändert, indem er zur Erlangung besserer Ausbeuten die Temperatur auf 160° erhöhte. Diese Modifikation hat sich jetzt als vollständig verfehlt erwiesen, da bei dieser Temperatur ausschließlich Stilbazol entsteht. Auch ROTH hat das Alkin nicht in völlig reinem Zustande in Händen gehabt. — Das Alkin, $C_{13}H_{13}NO$, wird zweckmäßig durch Erhitzen von Benzaldehyd, α-Picolin u. W. (6 : 4 : 3) im Rohr auf 125° dargestellt; Blättchen aus h. W., F. 107—108°; wl. in h. W. und k. A., ll. in Chlf., l. in Ä. — $(C_{13}H_{13}ON\cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln aus h. W., F. 104° (wasserhaltig), 174—175° (wasserfrei). — $C_{13}H_{13}ON\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Nadelbüschel, F. 141—142°. — $C_{13}H_{13}ON\cdot HBr$. Gelbe Nadeln, F. 80—81°. — Pikrat. $C_{13}H_{13}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln, F. 123—124°. — HCl-Salz, F. 102 bis 103°. — Ferrocyanat. Hellgrüne Nadeln, zers. sich, ohne zu schm.

Eine Spaltung der Base mittels d-Weinsäure war nicht zu erreichen. Das aus der Base u. einer konz. wss. Lsg. von d-Weinsäure erhaltene Salz erwies sich als das saure d-weinsaure Salz der inaktiven Base, $C_{13}H_{13}ON\cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$; Nadeln, F. 39—40°, zwl. in W. — Mit besserem Erfolge wurde die d-Camphersulfosäure angewandt. Das mittels dieser S. in konz. wss. Lsg. erhaltene Salz, $C_{13}H_{13}ON\cdot C_{10}H_{16}O_4S + 1^1/_2H_2O$ (Nadeln, F. 67—68°), gibt bei der Zers. mit NaOH das *l-Phenyl-α-picolylalkin*, F. 128—129°; $[\alpha]_D^{25}$ —36,44 (13,171 g in 100 ccm Chlf.). — $(C_{13}H_{13}ON\cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. F. 163°. — $C_{13}H_{13}ON\cdot HCl\cdot AuCl_3$. F. 138°. — Das d-Alkin konnte bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden, da es an einer zu seiner Isolierung geeigneten S. fehlt. Die aus der Mutterlauge des obigen camphersulfosauren Salzes durch NaOH isolierte Base gab mit d-Weinsäure das saure d-weinsaure Salz der d-Base, $C_{13}H_{13}ON\cdot C_4H_6O_6$ (F. 134—135°); die aus diesem Salz gewonnene d-Base schm. bei 123—124° und zeigte das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25}$ 25,89°. — Beim Vers., die aktiven Alkine mittels Na und A. zu den entsprechenden Pipecolylalkinen zu reduzieren, entstand Stilbazolin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1342—47. 13/4. [11/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William Jackson Pope u. **Thomas Constantine Beck**, *Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in seine optisch-aktiven Komponenten.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc.; vgl. S. 1136.) *d-Tetrahydro-p-toluchinaldin-d-α,β-bromcamphersulfonat*, $C_{21}H_{30}O_4NBrS$. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 170—172°, ll. in A., wl. im W. u. Essigester. $[\alpha]_D$ = +94,3° (0,3142 g in 25 ccm W.) Das daraus dargestellte freie *d-Tetrahydro-p-toluchinaldin* zeigt $[\alpha]_D$ = +79,3° (2%ige Lsg. in Bzl.) *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin-d-α,β-bromcamphersulfonat*, $C_{21}H_{30}O_4NBrS$. Nadeln F. 171—172°, $[\alpha]_D$ = +34,8° (0,2659 g in 25 ccm W.) — *d-α,β-Bromcamphersulfosäure*, Calciumsalz (bei 100° getrocknet), $[\alpha]_D$ = +92,3° (0,4348 g in 25 ccm W.) Ammoniumsalz (mit 2 Mol. W.), $[\alpha]_D$ = +83,55° (0,9004 g in 25 ccm W.) (Journ. Chem. Soc. London **91**. 458—60. März. Manchester. Victoria Univ. Municipal. School of Technology.) POSNER.

E. Léger, *Über die Konstitution des Hordenins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 148—51. 20/2. — C. **1907**. I. 483. 975.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über die Konstitution des Hordenins.* Wird das *Methylhordeninjodmethylat* (S. 1055) der HOFMANNschen Rk. unterworfen, so spaltet es sich in Trimethylamin und *p-Vinylanisol*, wodurch die Ggw. der $—CH_2\cdot CH_2—$-Gruppe und erneut die p-Stellung der OH-Gruppe bewiesen ist. Das p-Vinylanisol ist bereits bei der Dest. des *Hordeninmethylhydrats*, ohne Zweifel infolge der Ggw.

von Methylhordeninjodmethylat im Hordeninjodmethylat, beobachtet worden; es wurde damals (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 234; C. **1906**. II. 889) als aromatisch riechendes, in W. untersinkendes Öl beschrieben. Das zweite Nebenprod. bei der Dest. des Hordeninmethylhydrats, welches l. c. als amorpher Körper von Phenolcharakter bezeichnet worden ist, dürfte p-Vinylphenol oder ein Polymeres desselben sein. — Eine 1%ige Lsg. von neutralem Hordenintartrat reagiert weder mit Tyrosinase, noch mit neutralem H_2O_2, wohl aber mit dem Enzym und H_2O_2 zusammen unter Erzeugung einer beständigen, kirschroten Färbung, deren B. durch den Zusatz einiger Tropfen 1%ig. Na_2CO_3-Lsg. beschleunigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 488—91. [4/3.*].) DÜSTERBEHN.

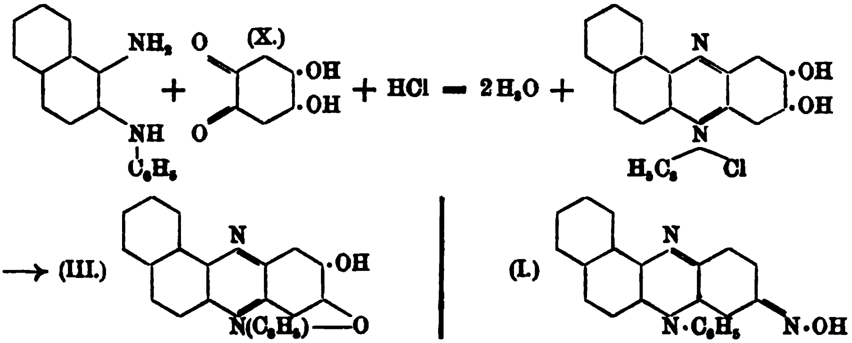
E. Léger, *Über einige Derivate des Hordenins.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 273—83. 16/3. — C. **1907**. I. 1054 u. vorst. Ref.) DÜSTERBEHN.

George Barger und Francis Howard Carr, *Die Alkaloide des Mutterkorns.* Die Vff. nehmen jetzt für das krystallinische *Ergotinin* von TANRET die Formel $C_{35}H_{39}O_5N_5$ an. Die früher (S. 52) provisorisch aufgestellte Formel $C_{28}H_{32}O_4N_4$ wird jetzt verlassen. TANRETs ursprüngliche Formel $C_{35}H_{40}O_6N_4$ basierte auf falschen Stickstoffbestst. Die Vff. haben in der zitierten Arbeit für ein zweites amorphes Mutterkornalkaloid den Namen *Ergotoxin* vorgeschlagen. Dies Alkaloid ist dann von KRAFT (Arch. der Pharm. **244**. 336; C. **1906**. II. 1571) als *Hydroergotinin* beschrieben worden, weil es beim Kochen im Methylalkohol in Ergotinin übergeht. Die Vff. erhielten nun bei dem Vers., Ergotoxin mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, Ergotinin. Da letzteres keine Acetylgruppe enthält, muß hier eine Wasserabspaltung vor sich gegangen sein. Die umgekehrte Umsetzung findet statt, wenn man Ergotinin in Lsg. in verd. Phosphorsäure kocht. Man erhält dann das krystallin. Phosphat des amorphen Alkaloids. Für das Ergotoxin und seine Salze ergaben die Analysen die Zus. $C_{35}H_{41}O_6N_5$; es bestätigt sich also, daß das krystallinische Ergotinin ein Anhydrid des amorphen Ergotoxins ist. Im Gegensatz zu Ergotinin ist Ergotoxin stark physiologisch wirksam und zeigt die typischen Wirkungen des Mutterkorns. Es findet sich in den meisten Handelspräparaten von Ergotinin, sowie in TANRETs sogenanntem „amorphen Ergotinin".

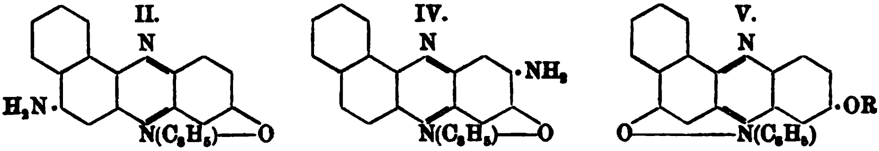
Reines *Ergotinin*, $C_{35}H_{39}O_5N_5$, wurde durch Extraktion des Mutterkorns mit Ä. gewonnen und aus A. umkrystallisiert. Lange Nadeln, F. ca. 229° bei schnellem Erhitzen. 1 Tl. Ergotinin ist l. bei 18° in 292 Tln. A., in 1,020 Tln. Ä., in 77 Tln. sd. Bzl., 52 Tln. sd. A. und sll. in k. Chlf. $[\alpha]_D^{10} = +338°$ (gesättigte Lsg. in k. A.) Das Drehungsvermögen sinkt beim Kochen mit A. $[\alpha]_D = +367°$ (Aceton $c = 0{,}234$) $+363°$ (Essigester $c = 0{,}176$) $+396°$ (Chlf. $c = 0{,}514$.) Krystallinische Salze des Ergotinins konnten nicht erhalten werden. Die von anderer Seite beschriebenen krystallinischen Salze sind wahrscheinlich Ergotoxinsalze. Ergotinin gibt die gleichen Farbrkk. wie Ergotoxin. — *Ergotoxin*, $C_{35}H_{41}O_6N_5$, wird aus den Ergotininmutterlaugen durch Stehenlassen mit A. und Phosphorsäure als krystallinisches Phosphat gewonnen. Ergotoxin bildet ein weißes Pulver. Erweicht bei ca. 155°. F. 162—164°, sll. in A., zwl. in Ä. Die für das Drehungsvermögen erhaltenen Werte sind sehr wechselnd, wahrscheinlich infolge von Racemisierung. — Phosphat, $C_{35}H_{41}O_6N_5, H_3PO_4, H_2O$. Nadeln aus wasserhaltigem A., F. 186—187° unter Zers. 1 Tl. ist l. in 313 Tln. k. oder 14 Tln. sd. 90%ig. A. Liefert mit W. leicht eine kolloidale Lsg., die mit Elektrolyten ein Gel ausscheidet. — Chlorhydrat, $C_{35}H_{41}O_6N_5, HCl$. Platten oder Nadeln aus Ä., F. 205°. — Oxalat, $(C_{35}H_{41}O_6N_5)_2 H_2C_2O_4$. Bei Zusatz von alkoh. Oxalsäurelsg. zu überschüssiger Base in Ä. Rechteckige Platten aus feuchtem A. + Ä., F. 179°, l. in 5 Tln. sd. absol. A. — Saures Oxalat, $C_{35}H_{41}O_6N_5, H_2C_2O_4$. Durch Schütteln einer Xylollsg. der Base mit über-

schüssiger 1%ig. wss. Oxalsäurelsg. Prismen aus A. u. Aceton, F. 179° unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 27. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 337—53. März. London. The Wellcome Physiolog. Research Lab.) Posner.

F. Kehrmann und **H. Prager**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon.* O. Fischer und Arntz (S. 120) glauben bewiesen zu haben, daß der früher für das *Isorosindonoxim* (I.) gehaltene Körper das *6-Aminoisorosindon* (II.) sei; diese Auffassung trifft jedoch nicht zu, da das aus dem fraglichen Amin durch Austausch von NH_2 gegen OH hervorgehende Derivat sich als identisch erwiesen hat mit dem durch *Kondensation von N^1-Phenyl-1,2-naphthylendiamin mit 4,5-Dioxy-1,2-benzochinon* nach der Gleichung:

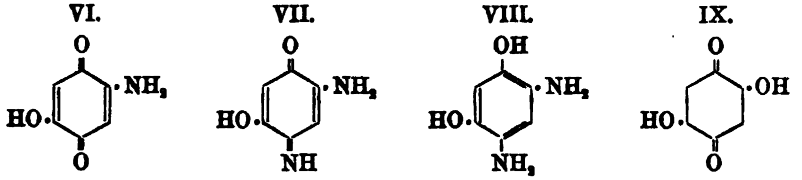


entstehenden 2-Oxyisorosindon (III.); das Aminoderivat von Fischer und Arntz stellt demnach das *2-Aminoisorosindon* (IV.) dar. — Dieses Resultat steht ferner im Widerspruch mit der Beobachtung von Fischer und Arntz, daß durch Behandeln des Oxyisorosindons mit Alkyljodiden + Ätzkali sich *Naphthosafranoläther* (V.) bilden; letztere Feststellung bedarf demnach noch einer Nachprüfung.



Erhitzt man *4,5-Dioxy-1,2-benzochinon* mit *N^1-Phenyl-1,2-naphthylendiaminchlorhydrat* in A. kurze Zeit zum Sd., so entsteht *salzsaures 2-Oxyisorosindon*; metallgrüne Kryställchen; in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe l., die auf Zusatz von Eis in Rot u. dann in Goldgelb übergeht, worauf das Sulfat unter nahezu vollständiger Entfärbung der Fl. in siegelroten Kryställchen ausfällt. — Das gleiche Oxyrosindon wurde auch nach den Angaben von Fischer u. Arntz aus dem *2-Aminoisorosindon* (aus Isorosindon + Hydroxylamin) gewonnen; diese Base bildet mit dem *Isorosindon* Mischkrystalle, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. wieder in ihre Bestandteile spalten lassen. So gereinigtes 2-Aminoisorosindon krystallisiert in metallgrün glänzenden, langen Spießen. — Zur Darst. des *2-Amino-5-oxy-1,4-benzochinons* (VI.) erwärmten Vff. das *Imid* VII. [aus 4,6-Diaminoresorcin (VIII.)] mit verd. NaOH bis zur Lsg. u. übersättigten dann mit Essigsäure. Schokoladenbraunes Krystallpulver, das sich bei ca. 260° zers.; die braune Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich bei starkem Verdünnen mit W. rosa; erwärmt man diese nunmehr das Sulfat der Base enthaltende Fl., so entsteht das *2,5-Dioxy-1,4-benzochinon* (IX.), welches eine tautomere Nebenform des 4,5-Dioxy-1,2-benzochinons (X.) bildet. — In viel sd.

W. ist das symm. Aminooxy-p-benzochinon mit roter Farbe l.; die gleiche Nuance zeigen die Lsgg. in verd. Alkalien, auch NH_4-Carbonat, während die Lsgg. in viel



sd. A. und Eg. gelblich rot sind. Mit alkylierten o-Diaminen u. o-Aminophenolen gibt das Aminooxychinon VI. zum Teil schön krystallisierte Kondensationsprodd., die demnächst genauer beschrieben werden sollen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1234—37. 13/4. [10/3.] Genf. Univ.-Lab.) Stelzner.

W. Sadikow, *Über das Thioglutin.* Ätzalkalien, welche schon bei sehr geringer Konzentration bei 50° völlig die Kondensationsfähigkeit und alle übrigen Eigenschaften des klebenden Komplexes des *Kollagens* unter Bildung eines negativen Glutins und dessen Verseifungsprodd. zerstören, bilden, besonders $Ca(OH)_2$, bei Ggw. von CS_2 eigenartige Schwefelderivate des Glutins, vom Vf. *Thioglutin* genannt, welche durch gesteigerte Kondensationsfähigkeit charakterisiert sind. Die Kondensation findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt bei längerer Berührung der Oberfläche der Gallerte oder der Lsg. des Thioglutins mit Luft. — Die Lsg. des Thioglutins bildet beim Erkalten eine Gallerte (Glutogel); das Kondensationsprod., in welches sich beim langsamen Austrocknen das Thioglutin als Glutogel oder Glutosol verwandelt, bildet eine intensiv rot gefärbte Haut, die in W. quellbar, aber auch in h. W. unl. ist und keinen klebenden Komplex enthält. Vf. benennt diese Substanz *Thioglutan*. Das Hautbildungsvermögen (Membranogelbildung) ist auch den näheren Verseifungsprodd. des Thioglutins eigentümlich.

Bei den Umwandlungen des klebenden Komplexes geht mit der Kondensation eine Verseifung vor sich, desgl. bei der B. des Thioglutans Kondensation mit Zers. Bei der Kondensation des Thioglutins entsteht ein färbender Komplex, die rote Membran; wird dagegen Thioglutin auf dem Wasserbad abgedampft, so entsteht kein Chromophor; wiederholtes Befeuchten mit W. und Abtrocknen befördert die Chromophorbildung. Hydrolytischen Einflüssen gegenüber ist die chromogene Eigenschaft des Thioglutins sehr empfindlich, Salze können sie beschleunigen oder erschweren oder andere Färbungen hervorrufen, z. B. bewirkt KNO_2 citronengelbe, NH_4Cl graue Färbung. Thioglutinglutogel ist unbegrenzt haltbar; sobald aber das Glutogel in Glutosol übergeht, erleidet Thioglutin Zers. seines klebenden Komplexes unter Verlust seiner chromogenen, kondensatorischen, klebenden und membranogenen Eigenschaften. Die meisten Salze beschleunigen die Verseifung des Thioglutins, Rhodanide und Nitrate leiten sie ein. Die normale Beschaffenheit eines Thioglutins und den Prozeß der Verseifung kann man am deutlichsten mittels des Klebevermögens verfolgen. Normales Thioglutinglutogel ist von bedeutender Klebekraft, welche an der Widerstandsfähigkeit der zusammengeklebten Flächen dem k. u. sd. W. gegenüber unterschieden werden kann. Glutogel klebt kaltwasserfest, Glutosol ist frisch bereitet kaltwasserfest, büßt nach 24 Stunden seine Kaltwasserfestigkeit u. später jede Klebefähigkeit ein. Der Klebekomplex des Thioglutins bildet mit Bleisalzen und Tannin Verbb., welche in Alkalien löslich, sehr labil sind, ein Glutogel geben u. an Klebevermögen siedewasserfest sind. Vf. bespricht das *Klebevermögen* ausführlich, gibt eine detaillierte Probe u. eine Erklärung des Verseifungsprozesses. — Mit fuchsinschwefliger Säure gibt Thioglutin einen Niederschlag und eine rote

Färbung der Fl. Die Rotfärbung mit fuchsinschwefliger S. ist eine allgemeine Rk. für Thioproteine; Thiosaccharide geben damit nur schwache u. schnell verblassende Färbungen. — Ein Thioglutin ist nur in seiner kolloidalen Bindung mit Wasser existenzfähig; bei Entfernung des kolloidalen W. geht der Klebekomplex zugrunde.

Nach den analytischen Ergebnissen dürfte Thioglutan event. auch Thioglutin, die Verb. eines Leimstoffs mit einer Base (Na, Ca, Ba etc.) sein; wird die Base entfernt, z. B. beim Ansäuern, so entstehen unter vollständiger Veränderung sekundäre Schwefelderivate. Der schwefelhaltige klebende Komplex ist äußerst labil; am günstigsten zur Fixierung desselben ist die Thioglutin-Calciumverb. Je tiefer der hydrolytische Prozeß in Ggw. von CS_2 fortgeschritten ist, desto mehr S tritt in den Leimstoff. Normales Thioglutin enthält 3—4°/₀ Gesamt-S, etwa 4°/₀ Ca und 0,6°/₀ charakteristischen Sulfid-S; ist kein Sulfid-S vorhanden, so klebt Thioglutin nicht kaltwasserfest und Thioglutintannin nicht siedewasserfest. Beim Erhitzen auf 135° wird Sulfid-S abgespalten; in tieferen Stufen der Thiohydratation wird Sulfid-S überhaupt nicht gebildet; bei der Thioglutinierung des hyalinen Kollagens erreicht der Sulfid-S-Gehalt 1,2°/₀. — Thioglutan, welches durch Fällung von Thioglutin mit A. (ohne Hitze) gewonnen ist, wird schon durch k. W. in einen Körper zerlegt, welcher in W. quillt, aber unl. ist, 2,5°/₀ Ca und weniger S als Thioglutin enthält, und in einem zweiten Körper, der in W. l. ist, aber keinen klebenden Komplex, aber mehr S und Ca als Thioglutin enthält. Bei beiden Spaltprodd. ist der Sulfidschwefelgehalt größer als im Thioglutin selbst. — Durch gespannten Wasserdampf wird Thioglutin zersetzt, doch bleiben die Hälfte des S und des Ca im Molekül erhalten. — Sicherer als mit $Ca(OH)_2$ u. CS_2 erhält man das Glutogel des Thioglutins mit CaS u. CS_2 bei 50°; hierbei bildet sich aus CaS u. H_2O Calciumsulfhydrat, und letzteres ist der wirksame hydrolytische Faktor bei der Thiohydratation; zuviel $Ca(SH)_2$ wirkt verseifend auf schon gebildetes Thioglutin.

Kollagen selbst bildet bei der Thiohydratation *Thiokollagen*, welches sich sekundär in Thioglutin verwandelt. Die Endprodd. sind aber verschieden nach der Natur des Kollagens und des hydrolytischen Faktors; so entstehen aus hyalinem Kollagen thioglutinähnliche Schwefelderivate, aus faserigem in W. unl. Thiokondensationsprodd.; aus faserigem Kollagen, mit CaS u. CS_2 *Thiohydrokollagene*, die den Thioglutinkomplex enthalten, mit $Ca(OH)_2$ u. CS_2 aber *Thiokollagene*, d. s. S-haltige Prodd., die von CaS nicht gelöst werden. Bei der Thiohydratation des Kollagens wird dieses desamidiert, der entweichende u. thermolabile N kann bis zu 60°/₀ des Gesamt-N betragen.

Proteine (Eieralbumin) geben bei gleicher Behandlung (Ätzalkali von 5—10°/₀ u. CS_2) nur Thiohydrokondensationsprodd., welche in W. unl. sind, sich in Alkalien lösen, aus dieser Lsg. durch SS. fällbar sind und 5—6°/₀ S enthalten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 193—200. Januar. St. Petersburg.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

A. Haller, *Alkoholyse des Ricinusöles.* Die mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol unter Zusatz von 1—2°/₀ HCl durchgeführte Alkoholyse (vgl. S. 151 u. 420) ergab die Ggw. von Stearinsäure, Ricinolsäure u. Dioxystearinsäure im Ricinusöl. *Ricinolsäuremethylester*, Kp_{10}. 225—227°, D^{15}. 0,927, $[\alpha]_D = +5°2'$, n_D^{15}. = 1,4645, Mol.-Refr. 92,97, ber. 92,37. *Ricinolsäureäthylester*, Kp_{10}. 227—230°, D^{15}. 0,918, $[\alpha]_D = +4°48'$, n_D^{15}. = 1,4630, Mol.-Refr. 97,58, ber. 96,97. *Ricinolsäurepropylester*, Kp_{10}. 233—236°, D^{15}. 0,912, $[\alpha]_D = +4°35'$, n_D^{15}. = 1,4624, Mol.-Refr. 101,92, ber. 101,57. *Ricinolsäureisobutylester*, Kp_{10}. 239—241°, D^{15}. 0,908, $[\alpha]_D = +4°22'$, n_D^{15}. = 1,4621, Mol.-Refr. 107,19, ber. 106,78. — Durch die Ab-

scheidung von Dioxystearinsäure auf dem Wege der Alkoholyse dürfte der Beweis dafür erbracht sein, daß diese S. in dem Ricinusöl präexistiert. Dagegen bestätigt die vorliegende Unters. die von HAZURA und GRÜSSNER beobachtete Ggw. von 2 isomeren Ricinoleinen im Ricinusöl nicht.

Durch zweimalige Dest. des Ricinolsäuremethyl- u. -äthylesters unter n. Druck wurde eine ziemlich glatte Spaltung der beiden Ester in *Heptanal* (*Önanthaldehyd*) u. *Undecylenmethyl-*, bezw. *-äthylester* erzielt: $C_{18}H_{33}O_3R = C_7H_{14}O + C_{11}H_{19}O_2R$. Der Ricinolsäuremethylester lieferte 62°/₀ Aldehyd und 40°/₀ Ester, der Ricinolsäureäthylester 50°/₀ Aldehyd u. 32°/₀ Ester. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 462—66. [4/3*.].) DÜSTERBEHN.

W. Windisch, *Die Phosphorsäure in der Gerste.* Die weiteren Unterss. über diese Frage (Wchschr. f. Brauerei **23**. 526; C. **1906**. II. 1573) haben bestätigt, daß in n. Gerste überhaupt keine anorganischen Phosphate enthalten sind, daß diese sich vielmehr erst während des Keimens und Maischens bilden. Enthält die Gerste etwas Mineralphosphorsäure, so ist sie entweder „unterreif" oder sie hatte Auswuchs oder auf andere Weise bereits einen angehenden Abbau erfahren. Die Verwandlung der P_2O_5-Verb. der Gerste in Mineralphosphorsäure ist ein enzymatischer Vorgang. Über die Natur der P_2O_5-Verb. ist man noch nicht im klaren; Studien darüber werden angestellt. (Jahrb. d. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 36.) PROSKAUER.

H. Briem, *Die Zuckerlagerung in der Rübenwurzel mit Rücksicht auf ihre Untersuchung zu Zuchtzwecken.* Kurze Zusammenfassung der Arbeiten über die Verteilung des Zuckers in der Rübe. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **35**. 655—62. April.) BRAHM.

J. de Rey-Pailhade, *Oxydation des Philothionwasserstoffs durch die Oxydasen.* (Vgl. S. 179.) Auf Grund theoretischer Erwägungen hatte Vf. angenommen, daß der Philothionwasserstoff durch den labilen O der Oxydasen oxydiert werde. Diese Annahme ist nunmehr durch das Experiment bestätigt worden. — Das Philothion scheint sich im Organismus mittels des nicht philothionischen Albumins zu bilden. Zur Erklärung dieser B. können die beiden folgenden Hypothesen dienen. — 1. Das Philothion ist nur eine isomere Modifikation des nicht philothionischen Albumins. — 2. Das Philothion bildet sich durch Fixierung von H durch das gewöhnliche Albumin, während der H selbst durch Zers. des W. in H u. OH entsteht. Die letztere Hypothese ist die wahrscheinlichere. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 165—67. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Arthur George Perkin, *Bestandteile des natürlichen Indigos.* II. Teil. (Vgl. S. 1272 u. Proceedings Chem. Soc. **22**. 199; C. **1906**. II. 1433.) Das in Indigofera arrecta enthaltene Cämpherolglucosid, für das der Name *Cämpheritrin* vorgeschlagen wird, wird durch das unl. Indigoenzym von BEIJERINCK nicht hydrolysiert, u. die Ggw. von *Cämpherol* im Javaindigo ist wahrscheinlich auf die Verwendung von Schwefelsäure bei der Zubereitung zurückzuführen. Es wurden zahlreiche Javaindigos untersucht, und alle enthielten *Cämpherol*, dessen Menge jedoch 0,2°/₀ nie überschritt. Die Blätter von Indigofera sumatrana enthalten eine Spur eines gelben Farbstoffs, der wahrscheinlich auch Cämpherol ist.

Cämpheritrin, $C_{27}H_{30}O_{14}$. Darst. durch Extraktion der Blätter von Indigofera arrecta mit sd. W. Farblose Nadeln aus W. und A. Sintert bei 190—192°; F. 201—203°; zwl. in sd. W. und k. A. Die Lsg. wird durch Alkali gelb gefärbt. Bleiacetat gibt keinen, basisches Bleiacetat einen gelben Nd., Eisenchlorid eine

grünbraune Färbung. Zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in *Cämpherol* und *Rhamnose:* $C_{27}H_{30}O_{14} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{14}O_6$. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 62. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 435—40. März. Leeds. Univ. Clothworther Research Lab.) POSNER.

Gabriel Bertrand, *Das Vicianin, ein neues Blausäureglucosid in dem Samen der Wicke.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 282.) Nachzutragen ist folgendes. Das Vicianin ist bei 16° in 95%ig. A. zu 0,109%, bei 18,4° zu 0,115%, bei 19,2° in 80%ig. A. zu 0,659% l. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 151—54. 20/2.) DÜSTERBEHN.

A. Jorissen, *Das Linamarin, cyanbildendes Glucosid des Leins.* Vf. erinnert daran, daß er bereits im Jahre 1891 das cyanbildende Glucosid des Leins, von ihm Linamarin genannt, aufgefunden und beschrieben hat (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **21**. Nr. 5), so daß die Unterss. von DUNSTAN, HENRY und AULD (Proceedings Chem. Soc. **72**. 285; C. **1906**. II. 893) über diesen Körper nur eine Arbeit des Vfs. bestätigen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 12—17. April 1907. [Dezember 1906.] Lüttich. Inst. de pharm. de l'Univ.) LEIMBACH.

Tunmann, *Zur Kenntnis der Laminaria.* Die vom Vf. an Handelsware ausgeführte Unters. hatte folgendes Ergebnis: Der Laminariaschleim entsteht nur aus den Membranen. Ein sehr brauchbares *Härtungsmittel für Schleim* ist Kupferacetat. Man legt größere Stücke der Laminaria 2—3 Wochen in eine konz. Kupferacetatlsg. u. wäscht alsdann das Material mehrere Tage hindurch mit absol. A. gut aus. Der Membran sind außer großen Mengen von Calciumpektat wahrscheinlich noch andere Salze eingelagert. Zucker scheint erst bei der Hydrolyse zu entstehen. Die geformten und ungeformten Zellinhaltskörper zeigen die gleichen Rkk. und bestehen, bei Drogenmaterial wenigstens, aus plasmatischen Resten mit wechselndem Gerbstoffgehalt, welch letzterer zu dem Phloroglucin in näherer Beziehung steht. Kohlehydrate sind bei der Droge nicht nachweisbar. (Pharm. Zentralhalle **48**. 241 bis 244. 28/3.) DÜSTERBEHN.

F. Hanusch. *Über die chemische Zusammensetzung des Wiesenheues verschiedener Wirtschaften Oberösterreichs vom Jahre 1903.* Vf. konnte feststellen, daß die chemische Zus. der untersuchten Heuproben von Wirtschaft zu Wirtschaft großen Schwankungen unterliegt. Diese erstrecken sich auf alle Bestandteile ohne Ausnahme u. kommen am deutlichsten im Nährstoffverhältnis zum Ausdruck. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 81—85. März. Schärding. Landw.-chem. Vers.-Stat. d. Landeskulturrates f. Oberösterreich.) BRAHM.

W. Zaleski, *Über den Umsatz der Phosphorverbindungen in reifenden Samen.* In dieser Arbeit verfolgte Vf. die Umwandlungen der Phosphorverbb., besonders des Eiweißphosphors, beim Reifen der Samen, und verglich diese mit denjenigen, die während der Keimung vor sich gehen (siehe Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**. 285; C. **1906**. II. 893). Wie die an von der Pflanze losgelösten Erbsensamen ausgeführten Verss. zeigen, geht in reifenden Samen ein Umsatz der Phosphorverbb. vor sich, der demjenigen ganz entgegengesetzt ist, der sich in keimenden Samen abspielt. Während der Keimung der Samen zers. sich die organischen Phosphorverbb. unter der B. von freien Phosphaten, die beim Reifen derselben in organische Phosphorverbb. übergehen. Die B. des Eiweißphosphors beim Reifen der Samen findet ausschließlich auf Kosten der Phosphate statt; auch für andere Phosphorverbb. stellen wohl die Phosphate die einzige Quelle dar. — Da im reifenden wie

im keimenden Samen dieselben (proteolytischen) Enzyme enthalten sind, so ließen sich die oben erwähnten Erscheinungen durch die Umkehrbarkeit der enzymatischen Rkk. erklären. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 58—66. 25/4. [4/2.].) Rona.

H. Micheels u. **P. De Heen**, *Reizwirkung, die durch Mischungen kolloidaler Lösungen auf die Keimung ausgeübt wird.* Auf die Entw. von Weizenkeimen wirkt kolloidale Mg-Lsg. begünstigend, wie aus der Zahl u. dem Gewicht der Keimungen, der mittleren Länge des ersten Blattes und der mittleren Länge der Wurzeln bei einer Ernährung mit der Lsg. folgt. (Vgl. C. **1906**. II. 805; I. 480 und frühere Arbeiten.) Auch wirkt kolloidale Mg-Lsg. stärker als kolloidale Sn-Lsg., am stärksten aber ist die Wrkg. auf die Keimung bei einer Mischung gleicher Teile Mg- und Sn-Lsg. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 119—21. April. [2/2.*].) Leimbach.

W. Palladin und **S. Kostytschew**, *Über anaerobe Atmung der Samenpflanzen ohne Alkoholbildung.* In früheren Mitteilungen haben Vff. nachgewiesen, daß die durch Erfrierung getöteten Lupinensamen, Lupinenkeimlinge und etiolierte Stengelgipfel von *Vicia Faba* eine ausgiebige CO_2-Produktion, doch geringe oder eventuell gar keine Alkoholbildung bei O-Abschluß bewirken (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**. 273; C. **1906**. II. 616; Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 214; C. **1906**. II. 894). Eine derartige anaerobe Atmung findet unter Umständen auch bei lebenden Pflanzen statt. Die Verss. wurden mit etiolierten Blättern von Vicia Faba ausgeführt; bezüglich der Versuchsanordnung sei auf das Original verwiesen. Aus den Versuchsergebnissen ist der Schluß zu ziehen, daß Samenpflanzen nur bei Ggw. der Kohlehydrate Alkoholbildung bewirken; bei Abwesenheit der Kohlehydrate ist dagegen die anaerobe Atmung dieser Pflanzen eine CO_2-Produktion ohne Alkoholbildung. Es scheint nicht ganz unwahrscheinlich zu sein, daß diese CO_2-B. eine Folge der Eiweißzers. ist. Auch die Annahme ist nicht ausgeschlossen, daß eine echte Alkoholgärung auch bei Vorhandensein der Kohlehydrate nur im Anfang der Anaerobiose zustande kommt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 51—56. 25/3. [25/1.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) Rona.

Josef Seissl, *Über die Relation Magnesiumoxyd zu Calciumoxyd in den Blättern verschiedener einheimischer Pflanzen während einer oder mehrerer Vegetationsperioden.* Vf. kommt auf Grund eingehender Verss. zu dem Schlusse, daß der Bedarf an Kalk gegenüber jenem an Magnesia ein wesentlich überwiegender ist. Innerhalb einer und derselben Vegetationsperiode ändert sich die Relation MgO : CaO zumeist in dem Sinne, daß im Herbst fast durchweg sich dieses Verhältnis erweitert; im Blatte erscheint um diese Zeit wohl am meisten Kalk angesammelt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 88—101. März. Tetschen-Liebwerd. Kgl. böhm. landw. Akad. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) Brahm.

G. Buglia u. **J. Simon**, *Physikalisch-chemische Variationen des Serums während der Wirkung des Alkohols und der Anästhetica.* Unter der Wrkg. des A. (bei Einführung per os) beobachtet man im Serum von Hunden physikalisch-chemische Veränderungen, die denen bei Verss. in vitro vollkommen entsprechen. So findet man eine Verminderung der Dichte, eine sehr bedeutende Zunahme der molekularen Konzentration und eine bemerkenswerte Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit. Von geringer Bedeutung sind hingegen die physikalisch-chemischen Veränderungen im Serum infolge der Narkose mit Ä.; bei Chlf. sind sie zu vernachlässigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 418—35. [17/3.*] Parma. Inst. di Farmacol. sper. della Univ.) Rona.

Joseph Latkowski, *Über den Einfluß der Eiweißkörper des Blutserums auf den Gefrierpunkt des letzteren.* Wie die Verss. zeigen, übt die Anwesenheit von Eiereiweiß wie von Blutserumeiweiß in einer wss. Lsg. von NaCl, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 auf die durch diese Elektrolyten selbst bewirkte Gefrierpunktserniedrigung entweder keinen oder einen $^1/_2$% nicht übersteigenden Einfluß aus (Genauigkeitsgrenze des benutzten Kryoskops). — Das gesamte im Blutserum enthaltene Eiweiß (8,3%) vermag den Gefrierpunkt des Serums im ganzen höchstens um 0,05° zu erniedrigen, so daß die osmotische Konzentration des Blutserumeiweißes höchstens $^1/_{12}$ der gesamten osmotischen Konzentration des Serums ausmacht, während die $^{11}/_{12}$ der letzteren in der osmotischen Konzentration der Elektrolyte bestehen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 314—25. Mai. [April.] Krakau. Mediz. Klinik der JAGELL-Univ.) RONA.

Ludwig Hirschfeld, *Über den Einfluß der Temperatur auf die agglutinable Substanz.* Die Agglutination bei auf 70—90° erhitzten Bakterien stört das durch die Erhitzung auf diese Temperatur modifizierte Bakterieneiweiß (PORGES). Die spezifischen Rezeptoren gehen beim Erhitzen zum großen Teil zugrunde; die fällbare Gruppe wird so empfindlich, daß sie durch die geringsten Mengen von noch gebundenen Agglutininmengen oder Salzen (PORGES) zur Ausfällung zu bringen ist. (Arch. f. Hyg. **60**. 298—311. Warschau. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

W. M. Fletcher u. F. Gowland Hopkins, *Milchsäure im Amphibienmuskel.* Vff. teilen die Ergebnisse ausgedehnter Unterss. mit, über das V. und die Menge der unter den verschiedensten Bedingungen in Muskeln von Froschschenkeln gebildeter Milchsäure. Die Bestst. wurden gravimetrisch ausgeführt. Vff. beschreiben eine neue *Farbenrk. der Milchsäure mit Thiophen,* die sie für besser als die HEFELMANNsche halten. In einem Reagensglase werden 5 ccm konz. Schwefelsäure, ein Tropfen konz. Kupfersulfatlsg. und einige Tropfen der zu untersuchenden Fl. gut umgeschüttelt und 1—2 Min. im sd. Wasserbade erwärmt, gut abgekühlt und aus einer Pipette 2—3 Tropfen Thiophenlsg. (10—20 Tropfen Thiophen 100 ccm A.) zugegeben. Beim Erhitzen im sd. Wasserbade entsteht bei Ggw. von Milchsäure intensiv kirschrote Färbung. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Physiol. **35**. 247—309. 27/3. Cambridge. Physiol. Lab.) BRAHM.

Bernhard Schöndorff, *Die Stickstoffverteilung im Harne unter dem Einfluß verschiedener Ernährung.* Die Verss. zeigen, daß mit steigendem Eiweißgehalt der Nahrung der Stickstoff des Harnstoffs zunehmen kann bis zu einem Maximalwert von 97,98% des Gesamt-N und beim Hungern sinken kann bis zu einem Minimalwert von 75,44%, ferner, daß bei ausschließlicher Kohlehydrat- oder Fettfütterung derselbe einen mittleren Wert von 85—86% annimmt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **117**. 257—74. 8/4. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

A. Hougardy, *Über das Vorhandensein einer Kinase in der Kuhmilch.* Nach den Verss. des Vfs. ist in der Milch eine Substanz vorhanden, die wie die Enterokinase von PAWLOW befähigt ist, den Pankreassaft zu aktivieren. Diese durch Erhitzen auf 75° während $^1/_4$ Stunde zerstörbare Substanz, die die Verdauung des Caseins der rohen Milch durch den reinen Pankreassaft begünstigt, nennt Vf. *Lactokinase.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 888—900. Dez. Liège. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

A. Bach, *Wirkung des Jods auf die Peroxydase.* Wie die Verss. zeigen, enthält der Rettichextrakt neben fertiger Peroxydase das Zymogen derselben. Unter der Wrkg. des Jods wandelt sich dieses Zymogen in aktive Peroxydase um, und

zwar um so schneller, je größer die anwesende Jodmenge ist. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 153—56.) RONA.

D. H. De Souza, *Die Ausscheidung von Sulfocyanverbindungen aus dem Blute und deren Bildung in den Speicheldrüsen.* Aus dem Blut gelangen Sulfocyanverbb. in den Speichel, Pankreassaft, Galle und Harn. Der Gehalt ist im Blut höher als im Speichel, Pankreassaft und Harn. Die Konzentration im Harn kann größer oder geringer sein als im Blut und läßt sich durch Natriumsulfatdiurese vermindern. Mit der Nahrung eingeführt, werden Sulfocyanverbb. völlig absorbiert und verbleiben als solche längere Zeit im Organismus. Nach Injektion oder Eingabe per os enthält der Bauchspeichel weniger Sulfocyanverb. als der Mundspeichel u. noch weniger als das Serum. Nach Acetonitrilgabe werden Sulfocyanate im Harn, Speichel und Serum aufgefunden, im Serum in größeren Mengen als im Speichel. Vf. hält die Sulfocyanverbb. nicht für eine typische Sekretion der Speicheldrüsen, sondern für einen wertlosen Bestandteil im Blut, der sowohl durch die Speicheldrüsen als auch durch andere Drüsen mit anderen Salzen zusammen ausgeschieden wird. (Journ. of Physiol. **35**. 332—45. 27/3. London. Univ.-College. Physiol. Lab.) BRAHM.

Bernhard Schöndorff, *Über die Ausscheidung von Fett im normalen Hundeharne.* Bei einem 33 kg schweren Hunde, der täglich 250—300 g Schweineschmalz erhielt, konnte Vf. die Ausscheidung von Fett (pro Tag 0,126 g) im Harn beobachten. Frühere Angaben, wonach auch unter physiologischen Verhältnissen bei geeigneter Ernährung Fett in dem Harne ausgeschieden wird, werden durch den Vers. bestätigt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **117**. 291—94. 8/4. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Gustave M. Meyer, *Das Schicksal des Radiums und dessen Einführung in den tierischen Organismus und Beobachtungen über die Ausscheidung von Barium.* Radium findet sich, einerlei auf welchem Wege dasselbe dem Organismus zugeführt wird, in allen Geweben und Säften vor. Die Ausscheidung erfolgt teilweise durch den Harn, hauptsächlich durch die Faeces. Letztere Ausscheidung erfolgt in langen Perioden. Durch die Lunge konnte keinerlei Ausscheidung festgestellt werden. Die Verteilung im tierischen Organismus hängt von dem Wege, auf dem die Einführung erfolgte, und der Radioaktivität des Präparates ab. Betreffs näherer Angaben, sowie der Besprechung von Arbeiten anderer Autoren über die Ausscheidung von Barium sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 461—79. 31/10. 1906. Febr. 1907. New-York. Columbia. Univ. College of Physicians and Surgeons. Biol. Chem. Lab.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser und **H. Marchand**, *Einfluß von Mangansalzen auf die alkoholische Gärung.* Wie früher (S. 1210) gezeigt, erhöht ein Zusatz von Mangansalzen zu gärenden Zuckerlsgg. die Alkoholausbeute. Züchtet man Hefe mehrere Generationen hindurch in manganhaltigen Zuckerlsgg., gewöhnt sie also auf diese Weise an den Mangansalzzusatz und sät sie dann wieder in manganfreie Nährlsgg. ein, so behält sie die erworbenen Eigenschaften bei; sie vergärt auch in der manganfreien Zuckerlsg. den Zucker stärker und liefert mehr A., aber weniger Glycerin und flüchtige Säure, als die nicht gewöhnte Hefe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 714 bis 716. 2/4.*) MEISENHEIMER.

M. Delbrück, *Zusammenstellung der Versuche betr. die Giftwirkung von Getreide auf untergärige Bierhefe.* Die nachstehenden Angaben schließen sich an den Vortrag des Vf.: „Der physiologische Zustand der Zelle u. seine Bedeutung für die Technologie der Gärungsgewerbe“ (Wchschr. f. Brauerei **23**. 513; C. **1906**. II. 1773) an. Eine große Zahl von anorganischen u. organischen Stoffen übt auf obergärige, vornehmlich Brennereihefen, hinsichtlich ihrer Gärtätigkeit Reizwrkgg. aus. Beim Studium dieser Reizstoffe bezüglich ihrer Wrkg. auf untergärige Bierhefe stellte sich die Tatsache heraus, daß gewisse Getreidesorten nicht, wie auf die Brennereihefe eine Reizwrkg., sondern vielmehr eine außerordentliche Giftwrkg. auf die Bierhefe ausüben. Diese wurde sowohl durch Messung der Triebkraft der Hefe nach HAYDUCK, als auch mkr., meist durch beide Verff., festgestellt; sie äußerte sich nur beim Zusammenbringen von Hefe und Getreide in zuckerhaltiger, destilliert-wss. Lsgg.

Aus dem Versuchsmaterial lassen sich folgende feststehende Tatsachen ableiten: Roggen, Weizen und Gerste in Schrot- oder Mehlform in Rohrzuckerlsg. mit untergäriger Bierhefe zusammengebracht, tötet die Hefe im Verlauf weniger Minuten bis zu 99%, ab. Mais u. Hafer zeigen diese Giftwrkg. nicht. Roggen- u. Weizenmehlauszüge mit dest. W. sind für Bierhefe ebenfalls giftig, aber nicht in dem Grade, wie die betr. festen Stoffe selbst. Stärkere Wrkgg. üben Auszüge mit wss. Glycerin aus. Auszüge von einer an Stärke nahezu dem Ausgangsgetreide entsprechenden Wrkg. werden erhalten durch Behandlung von Weizenmehl mit dest. wss. Aufschwemmung von zerriebener Hefe oder noch besser Pepsin. Nur die Roggenkörner enthalten das Gift, und zwar schon in unreifem Zustande; Grannen, Spelzen, Halme, Wurzeln u. Blätter der Roggenpflanze nicht.

Zur Charakterisierung des Giftes ist folgendes zu bemerken: Der beim Schütteln von Roggenschrot mit W. von gröberen Bestandteilen trennbare Eiweißschlamm ist von hervorragender Giftigkeit, ebenso der durch Auskneten von Weizenmehl unter W. erhaltene Kleber. Durch mehrstündiges Erhitzen von Roggenschrot auf 100° und desgleichen beim Kochen der giftigen Auszüge geht die Wrkg. verloren; jedoch kamen auch Fälle vor, wo die Giftwrkg. der Auszüge nur geschwächt wurde. Durch Vermälzen des Getreides wird die Giftwrkg. vermindert; ob dadurch das Gift völlig zerstört werden kann, ist noch nicht sicher festgestellt. Helles Brauereidarrmalz besitzt die Giftwrkg. Ä. und A. nehmen die giftigen Stoffe aus dem Roggenschrot nicht heraus; durch Wasserdampfdestillation ließ sich weder in saurer, noch in alkal. Lsg. ein giftiger Stoff isolieren. Alkaloide konnten nicht nachgewiesen werden. Das Getreidegift ist wahrscheinlich unter den Eiweißstoffen zu suchen. Andere, für untergärige Bierhefe stark giftige Stoffe sind Hühnereiweiß, Pepton WITTE, (Pepton ASCHMANN nicht), Papayotin (tryptisches Enzym aus Melonen).

Alle Giftwrkgg. werden vollkommen aufgehoben durch einen geringen Zusatz von anorganischen Salzen zu den Lsgg., und zwar in erster Linie Ca-Salze und in zweiter Linie Mg-Salze. Schon durch Verw. von Leitungsw. an Stelle von dest. W. läßt sich eine teilweise oder vollständige Aufhebung der Giftwrkg. erzielen; der Wirkungsgrad des Leitungswassers ist proportional seinem Ca-, resp. Mg-Gehalte. Es scheint hier eine Bindung der giftigen Stoffe durch die erwähnten Salze oder deren Metalle stattzufinden. Im Falle, daß es sich um die Bindung u. Ausfällung einer S. handelt, würde vieles für die Oxalsäure sprechen, da diese bereits in einer Konzentration von 0,05% untergärige Bierhefe in dest. Rohrzuckerlsg. fast völlig tötet und bekanntlich als Ca-Salz vielfach in Hefe und Bier gefunden wird. Die Widerstandsfähigkeit der untergärigen Bierhefe gegen das Getreidegift ist auch abhängig von ihrem physiolog. Zustand. Obergärige Hefen, auch Brennereihefen, werden durch Abschwächung für das Gift empfänglich, insbesondere durch Warmlagern.

Auf folgende Mikroorganismen scheint Weizenmehl gleichfalls giftig zu wirken (bezüglich der Schimmelpilze bedarf dieser Befund noch der Bestätigung): Kahmhefe, Torula, Mucor Rouxii, Asperg. oryzae, Oidium, Penicill. glaucum. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 27—29.) PROSKAUER.

M. Delbrück, *Reisversuche mit Hefe und Schlüsse daraus.* In Ergänzung des Referates (Wchschr. f. Brauerei **23**. 813; C. **1906**. II. 1773) über den physiologischen Zustand der Zelle seien noch folgende neuere Ergebnisse mitgeteilt. **Henneberg** hat auf mkr. Wege gefunden, daß die Giftwrkg. des Getreides nicht nur auf untergärige Bierhefe beschränkt ist, sondern unter gewissen Versuchsbedingungen auch bei anderen Mikroorganismen eintritt, von denen man vorläufig nur die Brennerei- und Kahmhefen nennen kann. — **Wendel** fand die im vorstehenden Referat erwähnte Giftigkeit des aus wss. Aufschwemmung von Roggenschrot gewonnenen, schlammartigen Bestandteiles auf Bierhefe. Dieses Material besteht hauptsächlich aus Eiweiß. Aus Weizenmehl in reiner Form isolierter Weizenkleber enthält den giftigen Stoff ebenfalls. — Ob es sich bei den von **Hayduck** angestellten Verss. über die Giftigkeit von Auszügen, die durch Behandeln von Weizenmehl mit wss. Aufschwemmung mit durch Sand verriebener Hefe oder Pepsin gewonnen waren, um eine Aktivierung des Giftstoffes durch Enzyme handelt oder um Abbauvorgänge, bewirkt durch die peptischen Kräfte der Hefe und des Pepsins u. dadurch herbeigeführte Lsg. des Giftes, muß noch erwiesen werden. (Jahrb. der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 317—20.) PROSKAUER.

C. Schönfeld, *Versuche über die Wirkung von Reizstoffen auf die Hefe.* Durch gemeinsame Verss. mit **Dehnicke** war festgestellt, daß Hefe, mit verschiedene Mengen Kaliumphosphat enthaltendem W. mindestens 24 Stunden gewässert, sich bei der Gärung anders verhält, als mit gewöhnlichem W. behandelte Hefe. Mit steigenden Mengen Phosphat (von 0,1—40‰) wird die Klärung besser; die Hefe verliert nach der Phosphatbehandlung die Fähigkeit, festen Bodensatz nach der Gärung zu bilden. Kaliumphosphat der Würze direkt zugesetzt, verzögert indes die Klärung und bewirkt ebenfalls ein Lockerliegen des Satzes. Durch $MgSO_4$-Zusatz zum Wässern der Hefe konnte keine regelmäßige Beziehung zwischen der Menge des Sulfats und dem Verlauf des Klärungsvorganges erzielt werden; meist war die Klärung schlechter, während sich die Hefe besser absetzte, als bei der mit gewöhnlichem W. behandelten Hefe. Bei Verss. in der Praxis trat weder eine Beschleunigung der Vergärung, noch Verbesserung der Bruchbildung auf.

Nach gemeinsamen Verss. mit **Hoppe** im Gärkeller hatte die Behandlung mit bei 105° sterilisiertem Malzmehl sehr starke Wrkgg. Eine Trennung des Mehls von der Hefe fand nicht statt. Die Malzmehlbehandlung ist zur Erhöhung der Vergärung von durchschlagendstem Erfolge. (Jahrb. der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 46—49.) PROSKAUER.

S. Lebedew, *Zur Wirkung von Oxalsäure auf Brauerei- und Preßhefe.* Oxalsäure übt in reinen Zuckerlsgg. schon von 0,001% an eine schädliche Wrkg. auf die Hefe aus, bei 0,1—0,2% werden alle Zellen binnen 2 Stdn. getötet. In Würze ist die Giftwrkg. geringer; erst in 0,1%ig. Lsg. macht sich der schädliche Einfluß bemerkbar, und erst bei Ggw. von 0,4—0,5% Oxalsäure sterben alle Zellen ab, Zusätze bis zu 0,05% wirken sogar günstig. Oxalsaurer Kalk wirkt weit schwächer, als freie Oxalsäure. Die Giftwrkg. der Oxalsäure wird durch für die Gärung überhaupt günstige Zusätze, wie Gips oder Asparagin, herabgesetzt, namentlich wird die Lebensfähigkeit der Hefe und die Angärung durch solche Zusätze erhöht. In dem Verhalten ober- und untergäriger Hefen ergibt sich kein Unterschied. Die

Preßsaftgärung wird erst von 0,03—0,04 g Oxalsäure auf 20 ccm Hefepreßsaft an geschädigt, durch 0,05 g unterdrückt. (Wchschr. f. Brauerei **24.** 182—84. 6/4. 197 bis 199. 13/4. Berlin. Technisch-wissenschaftl. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Wynter Blyth, *Über die einheitliche Bewertung der Desinfektionsmittel.* Je nach der angewandten Prüfungsmethode erhält man für den Desinfektionswert einer Substanz verschiedene Resultate. Es ist deshalb nötig, daß man eine einheitliche Methode für die Best. der Wirksamkeit einführt. Eine solche Methode ist zwar von S. RIDEAL und AINSLIE WALKER (J. Roy. San. Inst. **24.** III. [111.] Okt. 1903) angegeben worden, jedoch hat gegen dieses Verf. ein zur Prüfung dieser Frage eingesetztes Komitee nach mancherlei Richtung hin Einwände erhoben u. dabei einige Bedingungen modifiziert. Gleichwohl ist das Verf. in England sehr verbreitet und wird sogar behördlich empfohlen. Nach Vf. leidet es tatsächlich an einer Reihe von Fehlern. So z. B. läßt die Methode die Wrkg. der Desinfektionsmittel bei Ggw. von organischen Stoffen außer acht (vgl. The Analyst **31.** 150; C. **1906.** II. 539). Eine Reihe von Verss. hat aber erwiesen, daß die Abtötungskraft eines Desinfektionsmittels in anorganischen und organischen Medien oft sehr stark differiert. So kann z. B. ein Desinfektionsmittel, welches im Vergleich zu einem zweiten in Minerallsg. stärker wirkt, bei Anwesenheit organischer Stoffe von geringerer Wrkg. sein. Vf. gibt daher ein Verf. an, welches man neben dem von RIDEAL u. WALKER empfohlenen ausführen soll, und welches als Testobjekt Bacterium coli in Faecesaufschwemmungen, Milch und anderen organischen Medien benutzt. Es wird dann noch die Resistenz verschiedener Colistämme Desinfizienzien gegenüber besprochen. — Die Methode, an Textilfäden fixierte Mikroorganismen zu benutzen, entspricht den praktischen Verhältnissen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **25.** 1183—93. 31/12. 1906.) PROSKAUER.

Luciano Pigorini, *Die Verminderung der Giftigkeit des Silbernitrats bei Behandlung mit Natriumthiosulfat und die Wirkung des Lichtes auf dieses Phänomen.* Unterss. über die Giftigkeit einer Silbernitratlsg., die in 500 ccm bezw. 1, 2, 3 Äquivalente Natriumthiosulfat auf ein Ag enthielt, auf *Carcassius auratus* ergaben, daß die Giftigkeit bezw. ca. 1,7 mal, 33 mal, 82 mal geringer wird als die der Silbernitratlsg. ohne Zusatz von Natriumthiosulfat. Unter dem Einfluß jenes Teiles des Spektrums, der die roten, orangegelben und gelben Strahlen enthält, entfaltete sich die giftige Wrkg. obiger Lsgg. auf *Carcassius auratus* in einer viel geringeren Zeit als unter dem des diffusen Tageslichtes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16.** I. 359—62. [3/2.*] Roma. Lab. di chimica fisiol. della R. Univ.) RONA.

August Hesse, *Zusammensetzung der Milch.* Vff. teilt möglichst vollständige Analysen der Sammelmilch von vier größeren Gütern mit. Die D. wurde mit dem Lactodensimeter von SOXHLET bestimmt, welches mit der WESTPHALschen Wage verglichen war, der Säuregrad wurde nach HENKEL bestimmt, die Trockensubstanz durch Eintrocknen von 5 g Milch auf Sand, die Fettbestimmung sowohl nach GOTTLIEB wie nach der vom Vf. abgeänderten Methode des mehrfachen Nachhebens als auch nach GERBER ausgeführt, der Milchzucker wurde polarimetrisch ermittelt nach dem Verf. von A. SCHEIBE (Ztschr. f. anal. Ch. **40.** 1; C. **1901.** I. 860). Die Asche wurde in 25 g Milch in bekannter Weise bestimmt, ebenso der Kalk in der Asche. Das Eiweiß wurde in 10 g Milch nach KJELDAHL gefunden. Die übrigen Bestandteile wurden in der mit Formalin konservierten Milch bestimmt. Es wurden folgende Durchschnittswerte der vier Güter erhalten:

	D.	Säuregrad	Fett	Milchzucker	Eiweiß	Asche	Kalk in der Asche	Trockensubstanz	Fettfreie Trockensubstanz	D. der Trockensubstanz
Gut A.	1,0312	16,5	3,63	4,74	3,19	0,72	23,00	12,32	8,73	1,33
Gut B.	1,0309	17,6	3,51	4,66	3,11	0,72	22,18	12,02	8,52	1,33
Gut C. . . . . ,	1,0311	16,8	3,91	4,66	3,20	0,73	22,18	12,52	8,60	1,32
Gut D.	1,0313	17,7	3,81	4,73	3,10	0,74	22,18	12,44	8,64	1,33

Die Grenzwerte der Milch der einzelnen Güter waren folgende:

	Gut A	Gut B	Gut C	Gut D
D.	1,0299—1,0327	1,0298—1,0319	1,0302—1,0322	1,0297—1,0326
Säuregrad.	14—21,5	14—29	15—20	14—23
Fett %	3,34— 4,24	3,17— 3,96	3,51— 4,25	3,28— 4,06
Milchzucker %. . . .	4,51— 5,00	4,41— 4,88	4,35— 4,80	4,50— 4,98
Asche %.	0,70— 0,76	0,69— 0,76	0,71— 0,76	0,71— 0,76
Kalk in Asche %. . .	21,48—24,69	21,28—23,42	19,12—23,71	20,32—24,80
Eiweißstoffe %. . . .	2,90— 3,48	2,79— 3,49	2,93— 3,43	2,92— 3,46
Trockensubstanz . .	11,85—12,87	11,56—11,92	12,14—12,95	11,95—12,88
Milchmenge kg. . . .	320—1216	260—880	420—840	111—567

Alle gefundenen Werte, auch der fettfreien Trockensubstanz und des spez. Gewichts der Trockensubstanz, sind normal. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 150 bis 160. April. Güstrow.) Dittrich.

Anton Burr, *Über einen durch Berührung mit Pergamentpapier hervorgerufenen Geschmacksfehler der Butter.* Bei der Herst. von Pergamentpapier werden oft Substanzen, wie Zucker, Borsäure, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Eisensalze etc., benutzt, welche, wenn derartiges Papier zum Einwickeln von Butter verwendet wird, in die Butter übergehen und vielfach den guten Geschmack und das Aussehen derselben verderben können. Vf. fand in einem Pergamentpapier, welches vollkommen reiner Butter einen ölig-harzigen, an Terpentinöl erinnernden unangenehmen Geschmack erteilt hatte, außer erheblichen Mengen Schwerspat, welche zur Beschwerung des Papiers zugesetzt waren, beim Ausziehen des Papiers mit Ä. und PAe. 0,482%, und mit A. noch 0,233% einer hellgelben, äußerst zähen und klebrigen, ölig bitter schmeckenden Substanz, welche den unangenehmen, schwach terpentinartigen Geruch zeigte. Da nur diejenigen Stellen der Butter, welche mit dem Papier in Berührung gewesen waren, diese unangenehmen Eigenschaften besaßen, so sind dieselben offenbar auf das Pergamentpapier zurückzuführen, u. es ist bei Verwendung desselben zum Einpacken von Butter sehr auf dessen Güte zu achten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 161—64. April. Kiel. Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen.) Dittrich.

Trillat u. Sauton, *Über den Ursprung der Bildung der Aldehyde in den Käsen.* (Vgl. S. 1213.) Die B. der Aldehyde in den Käsen ist, wie direkte Verss. mit lactosehaltiger Raulinscher Lsg. und sterilisierter Milch ergeben haben, auf die Wrkg. gewisser *Hefen* auf die in Käse zurückgebliebene Lactose zurückzuführen. Diese Hefen vermögen aus der Lactose direkt Aldehyd zu erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 495—97. [4/3.*].) Düsterbehn.

Eugene Jalade, *Die Weine der Gegend von Mascara.* Nachstehend die Grenzwerte einer größeren Anzahl von Analysen dieser Weine:

	Rotweine:		Weißweine:	
	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum
D.	1,0035	0,994	1,0172	0,9869
Intensität der Färbung	1° VR : 50	3° R : 190	—	—
A., in Vol.-Prozenten	14° 7	12° 8	16° 2	12° 5
Gesamtacidität, als H_2SO_4	6,96	3,234	4,704	2,548
Flüchtige Säuren, als $C_2H_4O_2$	1,296	0,360	1,80	0,432
Trockenextrakt bei 100°	54,70	28,80	57,94	17,20
Reduziertes Extrakt	35,70	26,02	22,79	17,20
Reduzierende Substanz, als Glucose .	24,73	1,40	36,15	0,854
Kaliumsulfat	1,307	0,299	1,233	0,359
Weinstein	3,948	1,342	3,340	1,223
Asche	4,900	2,150	4,250	2,400

Diese Weine werden sodann mit denjenigen anderer hochliegender algerischer Weinbaugebiete verglichen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 237—43. 1/3.) Düsterb.

F. D. Ratcliff, *Die Zusammensetzung englischer Gärungsweinessige.* Vf. untersuchte 11 Gärungsweinessige verschiedener Herkunft; das spezifische Gewicht schwankte zwischen 1,0115—1,0215. In 100 g Essig waren enthalten: 3,2—5,2 g Essigsäure, 1,6—3,76 g Rückstand, 0,19—0,8 g Asche, welche enthielt 0,003—0,02 g Alkalität (K_2O), 0,01—0,082 g P_2O_5, 11,2—155,4 g Chlor (gran in der Gallone), 0,033—0,243 Sulfate (H_2SO_4), 0,037—0,116 g N; der hohe Cl-Gehalt rührt in einigen Fällen von dem verwendeten, stark salzhaltigen W. her. (The Analyst **32**. 85—87. März. [6/2.*].) Dittrich.

H. Lührig und **A. Sartori**, *Zur Beurteilung des Wassergehaltes in den Brühwürstchen.* Da es öfters vorgekommen ist, daß Brühwürstchen (sog. Wiener- und Knoblauchwurst) bei der Bereitung eine mehr als für eine gute Masse notwendige Menge W. zugesetzt u. dadurch eine an Fleischmasse relativ arme Wurst erhalten wurde, verlangen Vff., daß derartige Würste, welche entsprechend den „Vereinbarungen" mehr als 70% W. enthalten, als verfälscht im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes angesehen werden. (Pharm. Zentralhalle **48**. 265—68. 4/4. [13/3.] Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) Dittrich.

F. Schwarz und **O. Weber**, *Beitrag zur Fruchtsaftstatistik für das Jahr 1906.* Bei Unters. selbstbereiteter hannöverscher Himbeersäfte und Sirupe der 1906er Ernte, welche nach den Vorschriften zur Weinunters. ausgeführt wurden, erhielten Vff. folgende Durchschnittszahlen aus 20 Proben: Für *Rohsäfte* in 100 g Saft: Extrakt (direkt) 4,11 g, Invertzucker 0,23 g. Extraktrest (zuckerfrei) 3,88 g, Mineralstoffe 0,445 g. Alkalität (ccm n.-Lauge) unter Anwendung von neutralem Lackmuspapier 5,64, von Phenolphthalein 5,29, freie S. (= ccm n.-Lauge) 31,2, P_2O_5 = 0,027 g, P_2O_5 in % der Asche = 6,09%, Alkalitätszahl bei Anwendung von neutralem Lackmuspapier 12,6, Phenolphthalein 11,8, Verhältniszahl nach Ludwig 0,69; für *Sirupe*: in 100 g Sirup: Mineralstoffe 0,172 g, Alkalität (ccm n.-Lauge) unter Anwendung von neutralem Lackmuspapier 2,03, Phenolphthalein 1,90, freie S. (= ccm n.-Lauge) 10,5; auf 100 g Rohsaft berechnet: Mineralstoffe 0,492 g, Alkalität 5,78, bezw. 5,41, freie S. 30,1; Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten: Mineralstoffe +0,047, Alkalität +0,14, bezw. 0,12, freie S. —1,1; zuckerfreier Extrakt in 100 g Rohsaft berechnet mittels der jedem einzelnen Saft ent-

sprechenden Verhältniszahl 3,98 g, der mittleren Verhältniszahl 0,69 = 3,95. Aus dieser Unters. geht hervor, daß bei Rückberechnung der Aschen u. Alkalitäten zwar immer etwas höhere Werte gefunden werden, ohne daß dieselbe so groß wäre, daß die Rückberechnung zu verwerfen wäre; ferner sind die mit der LUDWIGschen Verhältniszahl (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 11. 216; C. 1906. I. 1291) erhaltenen Werte sehr brauchbar, bedürfen aber noch weiterer Nachprüfung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 345—49. 15/3. Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Über Neuheiten in der Warenkunde (Pharmakognosie) im Jahre 1906.* Vf. bringt eine systematische Zusammenstellung von Neuheiten der Warenkunde unter Berücksichtigung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. (Chem.-Ztg. 31. 299—301. 20/3.) GEITZ.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* ***Antikollämin***, ein Präparat, welches überschüssige Harnsäure und andere SS. im Blute neutralisieren soll, besteht nach ZERNIK aus Natriumbenzoat, Natriumhippurat, Calciumfluorid, Natriumcarbonat und den Phosphaten des K, Na, NH_4, Ca und Mg. — ***Betasulfopyrin*** ist nach ZERNIK ein Gemisch von ca. 50% sulfanilsaurem Na, 45% Antipyrin und 5% Sulfanilsäure. — ***Hygiopon***, ein auf elektrolytischem Wege hergestelltes Eisenpräparat, enthält nach BISCHOFF in 100 ccm ca. 20 g $FeCl_3$, 3,76 g $FeCl_2$, 2,8 g NaCl und 6,67 g HCl; möglicherweise sind die Eisensalze als Ferroferrioxychlorid in dem Präparat, grüngelbe, sauer reagierende Fl., enthalten. — ***Coryfin*** ist der Äthylglykolsäureester des Menthols. — ***Kreosapol*** ist ein Ersatzmittel für Kreolin. — ***Eucol*** nennt G. BISCARO das Guajacolacetat, eine farblose, etwas nach Guajacol riechende Fl., D. 1,138, Kp. 235—240° unter teilweiser Zers., l. in allen Verhältnissen in A. und Ä., zu 20% in Mandelöl. — ***Paraxin*** ist Dimethylaminoparaxanthin, F. 226° unter Sublimation, swl. in k. W., ll. in h. W., sll. in verd. Alkalien und SS., wirkt wie das Diuretin. — ***Quabain*** ist identisch mit Strophantin. — ***Monotal*** ist der Äthylglykolsäureester des Guajacols, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, farbloses Öl von schwach aromatischem Geruch, Kp_{25}. 170°, D^{20}. 1,130 bis 1,131, F. 30°, wl. in W., zu 30% l. in Olivenöl. — ***Euchininjodhydrat***, $C_2H_5O \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{23}N_2O \cdot HJ$, durch vorsichtiges Eingießen einer NaJ-Lsg. in eine wss., durch Zusatz von Milch-, Citronen- oder Essigsäure bewirkte Lsg. von Euchinin, weiße Krystalle, wl. in W., leichter in A. — ***Jodin***, als Propyldijodölsäuremonojodarachinsäureäther bezeichnet, wird durch Einw. von Joddämpfen auf gereinigtes Arachisöl erhalten und stellt eine schwärzliche, ölige, nicht angenehm schmeckende, nach Fett riechende Fl. dar, ist also ein Analogon des Jodipins. — ***Limonin*** ist nach EICHENGRÜN ein Gemisch von Natriumcitrat u. Paraform. — ***Mensalin***, ein als Nervinum und Sedativum empfohlenes Präparat, wird als „diphenylbioxycarbonsaures Dimethylpyrazolonhexahydrocymolvalerianat" bezeichnet. — ***Anisotheobromin***, $C_7H_7O_2N_4Na \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot COONa$, ist ein Diuretin, in welchem das Natriumsalicylat durch anissaures Na ersetzt ist. — ***Antiperiostin*** ist eine 20%ig. Lsg. von cantharidinsaurem Jodquecksilber. — ***Armadiphtherin*** wird ein Glycerinextrakt aus der in Neuseeland einheimischen Convolvulacee Dichondra brevifolia genannt, eine dicke, bräunliche Fl., die nach HENROTIN eine ganz spezifische bactericide Wrkg. auf die LÖFFLERschen Diphtheriebazillen ausübt. — ***Herniol*** enthält im wesentlichen die wirksamen Bestandteile der Herba Herniariae u. Folia Uvae ursi. — ***Thiodine*** ist eine Verb. des Thiosinamins mit einer organischen Jodverb. — ***Ichthynat*** ist

ein Ichthyolersatzmittel, zu welchem das Rohmaterial am Achensee gewonnen wird. — *Urticolin* wird ein Extractum Urticae dialysatum genannt. — *Jodalbin* wird eine in alkal. Fll. l., in W. und SS. unl. Jodeiweißverb. mit 21,5% Jod genannt. — *Saposon* ist eine perborathaltige Seife. — *Vinopyrin* wird als Weinsäureverb. des p-Phenetidins bezeichnet; weißes, in 25 Tln. W. l. Krystallpulver. — *Bioglobin* wird nach dem DRP. 174770 in der Weise dargestellt, daß das in W. gel. u. mit Zucker versetzte Hämoglobin nach Zusatz einer geeigneten Hefenart der Gärung unterworfen und der gärenden Fl. im letzten Drittel der Gärung S., insbesondere Weinsäure, zugesetzt wird. Blankes, portweinfarbenes, wohlschmeckendes Getränk, welches etwa 1,5—2% Hämoglobin, 7% A., 13% Zucker und 18% Extrakt enthält. — *Formidin*, ein Kondensationsprod. aus Jod, Formaldehyd und Salicylsäure, wird als Methylendisalicylsäurejodid, $C_{15}H_{10}O_6J_2$, bezeichnet; rotgelbes, in Wasser, A. etc. unl. Pulver, welches sich in Berührung mit den alkal. Sekreten allmählich in seine Komponenten spaltet. — *Lysan* ist ein durch Einw. von Formaldehyd auf gewisse Terpene, bezw. diesen nahestehende Körper, wie Eucalyptol, Menthol, Eugenol, und durch Auflösen des Reaktionsprod. in wss. A. gewonnenes Wundantisepticum; alkal. reagierende, angenehm riechende, mit W., Glycerin u. A. klar mischbare Fl., die außerdem Seife enthält. — *Tonol* ist ein neuer Name für die Glycerophosphate der Chem. Fabrik vorm. E. Schering, Berlin. (Pharmaz. Ztg. **52**. 89. 30/1. 96. 2/2. 117. 9/2. 138. 16/2. 149. 20/2. 170. 27/2. 194. 6/3. 202. 9/3. 222. 16/3. 258—59. 27/3. 302. 10/4.) Düsterbehn.

E. Saam, *Über Bromural.* Dieses neue Schlafmittel ist der *α-Monobromisovalerianylharnstoff*, $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, erhalten durch Kondensation von Harnstoff mit Bromisovalerianylbromid. Weiße, fast geschmacklose Nädelchen, F. ca. 145°, sublimiert leicht, ll. in h. W., A., Ä., Alkalien, swl. in k. W. Die Anwendung des Bromurals ist auf die Fälle leichter nervöser Schlafbehinderung beschränkt. (Pharm. Zentralhalle **48**. 143—44. 21/2. Ludwigshafen.) Düsterb.

Albert Fernau, *Zur Analyse des Natrium arsenicosum.* Von 5 Proben des genannten Salzes erwiesen sich 2 als Natriumarseniat, $Na_2HAsO_4\cdot 7H_2O$. Dem Natr. arsenicosum kommt die Formel: $2NaAsO_2 + H_2O$ zu; bei 140° verlor das Salz 4,28—4,32% W., bei höherer Temperatur sublimierte As_2O_3, bis endlich ein konstanter Rückstand von $Na_4As_2O_7$ zurückblieb. (Pharm. Post **40**. 133. 17/2. [9/2*.] K. K. Medikamenten-Eigenregie.) Düsterbehn.

A. Brüning, *Über Protargol und seine Lösungen.* Dem Protargol werden bekanntlich Reizwrkgg. nachgesagt, welche, z. T. wenigstens, auf eine wechselnde chemische Zus. zurückgeführt werden. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, hat Vf. 10 Proben Protargol untersucht und durch Stern klinisch prüfen lassen. Diese Prüfung zeigte, daß die Reizerscheinungen, welche sich in einigen Fällen zeigten, nicht auf eine Verschiedenheit der Präparate, sondern auf eine übergroße Empfindlichkeit des betreffenden Individuums zurückzuführen waren. Der Silbergehalt beträgt im Mittel 8,20%. Wss. Lsgg. des Protargols sind jedesmal frisch und in der Kälte herzustellen. Die Zersetzlichkeit dieser Lsgg. ist nicht wesentlich größer, als die anderer Silberlsgg. (Pharmaz. Ztg. **52**. 126—27. 13/2. Düsseldorf.) Düsterbehn.

Guglielmo Maraldi, *Einige Bemerkungen zur Jodjodkaliuminjektion mit Guajacol.* Vf. empfiehlt für diesen Zweck besonders das Jod im k. Guajacol und das Jodkalium für sich in w. Glycerin zu lösen und nach Erkalten dieser letzteren Lsg. sie in die Jodlsg. zu gießen. Auf diese Weise vermeidet man Jodverluste durch Verdampfung. (Boll. Chim. Farm. **46**. 96. Febr. [10/1.] Cremona.) Roth-Cöthen.

Agrikulturchemie.

Sante de Grazia u. **U. Cerza**, *Über die Mitwirkung der Mikroorganismen bei der Ausnutzung der unlöslichen Phosphate des Bodens von seiten der höheren Pflanzen.* (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 817—28. — C. **1907**. I. 1214.) Roth-Cöthen.

Sante de Grazia u. **G. Camiola**, *Über die Mitwirkung der Mikroorganismen bei der Ausnutzung des Kalis von Leucit im Boden von seiten der höheren Pflanzen.* Wie hinsichtlich der unl. Phosphate (vergl. vorst. Ref.) konnten Vff. auch bezüglich des Kaliums von Leucit zeigen, daß weit größere Mengen desselben an die im Boden zirkulierenden wss. Lsgg. bei Ggw. von Mikroorganismen abgegeben werden, als bei deren Anwesenheit. Wahrscheinlich wird eine gewisse Menge des K des Silicats von den niederen Organismen absorbiert und assimiliert und so in leichter zugänglicher Form den höheren Pflanzen dargeboten. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 829—40. 1906. [Juli 1905.].) Roth-Cöthen.

F. Strohmer, *Felddüngungsversuche mit Stickstoffkalk zu Zuckerrüben.* Anschließend an die Verss. mit Kalkstickstoff (vgl. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **34**. 661; C. **1906**. I. 781) teilt Vf. die Ergebnisse seiner Unterss. mit Stickstoffkalk, der von der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln in den Handel gebracht wird, mit. Der Stickstoffkalk enthält den N in derselben Bindung wie der Kalkstickstoff als Calciumcyanamid, $Ca(CN)_2$. Beide Prodd. unterscheiden sich nur durch ihr Herstellungsverf. Stickstoffkalk wird gewonnen, indem nach dem Vorschlage F. E. Polzeniusz' (DRP. 163320; C. **1905**. II. 1059) dem Calciumcarbid vor dem Glühen $CaCl_2$ zugesetzt wird. Die Ergebnisse der Düngungsverss. lassen sich dahin zusammenfassen, daß der Stickstoffkalk wohl ein für den Zuckerrübenbau brauchbares Düngemittel respräsentiert, dessen richtige Verwendungsweise jedoch noch durch weitere Verss. zu erforschen ist, u. dessen allgemeine Einführung in die Kultur der Zuckerrübe hauptsächlich von den Gestehungskosten dieses neuen Stickstoffdüngers gegenüber denjenigen der bis jetzt verwendeten Stickstoffdünger abhängig sein wird. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 663—75. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Zentr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) Brahm.

Alexander Cserháti, *Die Wirkung der Kalidüngung auf die Gerste.* Durch eine Reihe ausgedehnter Düngungsverss. konnte Vf. feststellen, daß Kalidünger auch auf Lehm- und Tonerden sowohl den Stroh- als den Körnerertrag zu steigern vermag. Von den Eigenschaften, welche die Qualität der Gerste bestimmen, übt die Kalidüngung auf die Mehligkeit die beste Wrkg. aus. Das absolute Gewicht, die Gleichmäßigkeit der Körner, der Proteingehalt wird ebenfalls günstig beeinflußt, jedoch nicht so entschieden und so allgemein. Chilesalpeter in geringer Menge angewendet, schadet nicht nur der Qualität der Gerste nicht, er übt im Gegenteil in Verbindung mit Superphosphat eine günstige Wrkg. auf dieselbe aus. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 676—702. April. Magyar Óvár K. Ung. Vers. Stat. f. Pflanzenbau.) Brahm.

K. Andrlík, **J. Urban** u. **V. Staněk**, *Der Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben und Setzlingen.* II. Bericht. Im Anschluß an frühere Unterss. (vergl. S. 496 und Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **30**. 165; C. **1906**. I. 1042) berichten Vff. über Verss., in welchem Maße die Rübe die Nährstoffe in den einzelnen Stadien ihrer Entwicklung aufnimmt, oder mit welcher Schnelligkeit diese Nährstoffe dem Boden entzogen werden. Vff. kommen zu dem Schluß, daß die B. von Trockensubstanz und die

damit verbundene Entnahme von Nährstoffen aus dem Boden nicht auf allen Entwicklungsstufen der Rübe im zweiten Jahre ihrer Vegetation gleich schnell von statten geht. In der ersten, längsten Periode, die auf 2 Monate nach dem Anpflanzen veranschlagt werden kann, ist die Trockensubstanzbildung eine allmähliche, die Nährstoffentnahme eine langsame. Gleich nach dieser Periode folgt ein sehr rasches Wachstum, begleitet von starker Nährstoffaufnahme; dann kommt eine Periode mit ebenfalls kräftigem Wuchs der Pflanze, jedoch schon langsamerer Nährstoffaufnahme. In der nächsten Periode tritt bereits eine deutliche Verlangsamung des Wachstums, wie der Nährstoffaufnahme ein, bis in der letzten Periode bei der Reife das Wachstum beinahe aufhört, und die Nährstoffaufnahme, wenn eine solche überhaupt noch erfolgt, geringfügig ist. Vom Ansetzen der Stengel bis zu ihrer vollen Entw. vor der Blüte ist das Wachstum und die Trockensubstanzbildung am schnellsten, die Nährstoffaufnahme aus dem Boden am intensivsten. In der Blütezeit ist die B. von Trockensubstanz und die Nährstoffentnahme noch eine schnelle, jedoch kleiner als in der vorhergegangenen Periode. Die Entw. des Samens geht mit bereits langsamerer Trockensubstanzbildung und Nährstoffaufnahme Hand in Hand. Die Nährstoffe waren in der Rübe nach vollendetem 2. Vegetationsjahre im Verhältnis von 1 Tl. Phosphorsäure, 2,84 Tln. Stickstoff und 3,29 Tln. Kali vertreten; in demselben Verhältnis sollten sie auch durch die Düngemittel dem Boden wieder ersetzt werden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **31.** 339—50. März. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerind.)
Brahm.

A. Morgen, C. Beger und **F. Westhausser**, *Untersuchungen über den Einfluß des Proteins auf die Milchproduktion, sowie über die Beziehungen zwischen Stärkewert und Milchertrag.* Die bei früheren Verss. (vgl. Landw. Vers.-Stat. **64.** 93; C. **1906.** II. 617) beobachtete ertragssteigernde Wrkg. des *Proteins* hat weitere Fütterungsverss. mit 10 Schafen und einer Ziege veranlaßt, die zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt haben: Eine Erhöhung des Proteins im Futter bewirkte eine Steigerung des Ertrages an Milch und Milchbestandteilen; sie bewirkte zugleich eine Erniedrigung des Fettgehaltes der Milchtrockensubstanz, mit der eine Zunahme im Gehalt an N-haltigen Stoffen und fast immer auch an Milchzucker parallel ging. Bezüglich der Einzelwrkg. der verschieden hohen Proteingaben siehe Original. Die ertragssteigernde Wrkg. des Proteins scheint bei dem für Schafe und Ziegen normalen Fettgehalt der Ration (1 kg auf 1000 kg Lebendgewicht) am sichersten hervorzutreten. Die Verminderung des Fettgehaltes der Milchtrockensubstanz durch die hohen Proteingaben scheint sich mehr bei den fettarmen Rationen geltend gemacht zu haben. Die bei denselben Tieren verabreichten fettreichen Rationen haben meistens etwas höhere Erträge an Milch und Milchbestandteilen geliefert. Die fettreichen Rationen haben die bekannte günstige Wrkg. des Fettes auf die Qualität der Milch wiederum gezeigt. Auf das Lebendgewicht wirkte das Protein günstig. Auf die Beschaffenheit des Milchfettes war das Protein ohne jede Wrkg., während der Fettgehalt der Rationen das Milchfett wieder sehr deutlich durch Veränderung der Refraktometerzahl beeinflußte. Die Ausnutzung des Proteins für die Milchproduktion war nur bei den niedrigsten Proteingaben eine normale, bei höheren durchweg nur eine geringe. Rationen mit gleichem Stärkewert lieferten nur dann gleiche Erträge, wenn in ihnen die zur höchstmöglichen Produktion erforderlichen Protein- und Fettmengen vorhanden waren. (Landw. Vers.-Stat. **66.** 63—167. 28/3. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)
Mach.

Mineralogische und geologische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Entstehung von Krystallen unter seltsamen Verhältnissen.* Eine Glasplatte wird mit einer Kaliumdichromat-Gelatinelsg. (30 g Gelatine in 400 ccm W. + 5 g $K_2Cr_2O_7$) übergossen. Nach dem Eintrocknen bringt man einen Wassertropfen darauf, um den herum sich eine dünne, kreisförmige Trübung aus zahllosen feinen Krystallen bildet. Der Krystallhof zieht sich immer weiter vom Wassertropfen weg. Zwischen Tropfen und Krystallhof befindet sich eine salzarme Zone. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 541—42. 28/3.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. L. Franklandit und eine neue, dem Boronatrocalcit verwandte Verbindung.* (Vgl. C. **1906**. II. 1713 und frühere Arbeiten.) Vf. hat ein von REYNOLDS (Short Rep. From the Chem. Lab. of Trinity Coll. Dublin. Nr. 2) als *Franklandit* beschriebenes Mineral untersucht, und hält es nach Aussehen und Zus. für einen etwas unreinen Boronatrocalcit. Die an Borsäure gebundene Basenmenge wurde durch Auflösen des Minerals in $^1/_{10}$-n. Lauge und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. Base und Methylorange als Indicator bestimmt. Nach Zusatz von Mannit wurde mit $^1/_{10}$-n. Base u. Phenolphthalein als Indicator die Borsäure bestimmt. Das Br wurde wie gewöhnlich bestimmt und der Kalk durch Lösen einer gegebenen Menge in HCl, Abdampfen des Überschusses, Fällung als Carbonat und Titrieren wie oben. Die an Borsäure gebundene Natronmenge wurde indirekt aus dem gefundenen Verhältnis zwischen Borsäure und daran gebundener Gesamtbase 1,71 gefunden u. ergab sich zu 7,9%. Auf Verunreinigungen kommen ca. 4,1%, was mit den gefundenen 1,3% Cl übereinstimmt. So findet Vf. im Mineral 43,9% B_2O_3, 13,3% CaO, 8,2% Na_2O u. 34,6% H_2O, während REYNOLDS 43,61% B_2O_3, 11,63% CaO, 12,87% Na_2O, 28,04% H_2O, (2,41)% (Na,K)Cl u. (1,44)% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ angegeben hatte und neuerdings (nach Privatmitteilung) 11,85% CaO und 10,22% Na_2O bestimmt hat.

Bei erfolglosen Versuchen zur künstlichen Darst. des Franklandits nach der Gleichung:

$$2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = Na_4Ca_2B_{12}O_{22} \cdot 15H_2O + 2BO_3H_3 + 8H_2O$$

entstand ein *Boronatrocalcit mit 4 statt 8 Molekülen Krystallwasser* ($NaCaB_5O_9 \cdot 4H_2O$). Nachdem die Verwandlung von Borax in die oktaedrische Form ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) im Dilatometer oberhalb 60° beobachtet worden war, trat eine weitere langsame Ausdehnung ein, die noch bei 63° bemerkbar war, nicht dagegen bei 62°.

Die früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 569; C. **1906**. II. 813) beobachtete Spaltung von Boronatrocalcit in oktaedrischen Borax u. Ca-Borat verschiedener Zus. fällt durch Auftreten des neuen Doppelborats zu den labilen Erscheinungen zurück. Bei der tiefsten Temperatur, unweit 65°, wenn das niedrigere Hydrat von Boronatrocalcit ausbleibt, dessen Bildungstemperatur ja tiefer liegt, vollzieht sich noch die B. von Colemanit:

$$2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O + 6H_2O.$$

Tritt das niedere Hydrat überhaupt auf, so entwickelt es sich unter Aufzehrung von oktaedrischem Borax und Colemanit. Die Zerfallsgrenze des Boronatrocalcits liegt bei einimpfen mit dem neuen Hydrat unterhalb 60°, die B. des neuen Hydrats ließ sich in Ggw. von NaCl, Borax, KCl und Glaserit nach unten noch bei 51° verfolgen, es hat also die höchste Bildungstemperatur aller sich oberhalb 25° bildender Mineralien, wodurch sich wohl sein seltenes oder vielleicht sein Nichtvorkommen

erklärt. Schließlich wurde das neue Borat noch zur leichteren Darst. von Pandermit und Colemanit nach dem l. c. angegebenen Verf. benutzt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 301—5. 4/4. [21/3.*].) LEIMBACH.

Jakob Kunz, *Über die magnetischen Eigenschaften des Hämatits.* (N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 62—88. — C. **1907**. I. 1145.) SACKUR.

Waldemar T. Schaller, *Die chemische Zusammensetzung des Molybdänockers.* Molybdänocker ist nicht, wie in der Literatur allgemein angenommen wird, MoO_3, sondern ein *Ferrimolybdathydrat* von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7\,^1/_2 H_2O$. Die Analyse wurde in bekannter Weise ausgeführt. $6H_2O$ werden bei 100°, der Rest erst bei höherer Temperatur ausgetrieben. Die B. des Körpers kann durch Einw. von Molybdänsäure auf Limonit erklärt werden:

$$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 6(H_2MoO_4 \cdot H_2O) = 2(Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7\,^1/_2 H_2O).$$

Von künstlichen Ferrimolybdaten sollen zwei bekannt sein: $Fe_2O_3 \cdot 4MoO_3 \cdot 7H_2O$ u. $Fe_2O_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 16H_2O$. Fügt man nun Ferrisalz zu Ammoniummolybdat, so erhält man einen gelben Nd., dessen Zus. zwischen diesen beiden Formeln liegt, der aber freie MoO_3 enthält, so daß anzunehmen ist, daß auch diese Salze durch MoO_3 und W. verunreinigtes $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 + n(H_2O)$ sind. Verss., das Mineral künstlich krystallisiert zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen. — Solange die Existenz des MoO_3 als eines Minerals zweifelhaft ist, wird das Ferrimolybdat als Molybdit zu bezeichnen sein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 297—303. April.) FRANZ.

Joseph Edward Coates, *Eine Untersuchung der leichteren Bestandteile der Luft.* (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 625—29. 18/3. — C. **1907**. I. 754.) SACKUR.

Analytische Chemie.

Oreste Carrasco, *Neue Absorptionsapparate für die Elementaranalyse.* Der neue Absorptions- und Trockenapp. ist aus Fig. 51 ersichtlich. Die Gase gehen

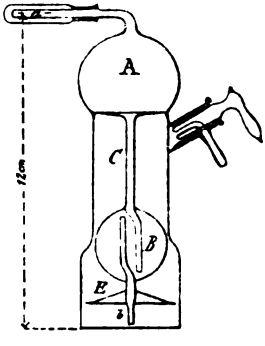


Fig. 51.

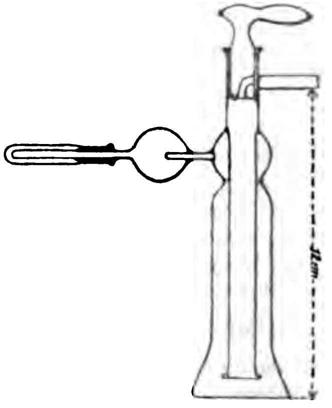


Fig. 52.

durch das Rohr *a*, hierauf durch die Kugel *A* und gelangen durch *B* schließlich auf den Boden des App. mittels des Röhrchens *b*. Unten angelangt, bleiben die

Gase kurze Zeit unter dem Schirm *E* und sind gezwungen, ehe sie nach *C* entweichen, die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit zu streifen. *C* ist zum Zurückhalten der Feuchtigkeit mit Natronkalk gefüllt. Der App. ist mit eingeschliffenen Stopfen versehen und kann so völlig verschlossen gewogen werden. Das Chlorcalciumrohr (Fig. 52) ist dem von HILL (Proceedings Chem. Soc. **22**. 87; C. **1906**. I. 1518) ähnlich, hat aber den Vorteil, auch Glasstopfen zu besitzen. (Chem.-Ztg. **31** 342. 30/3. Mailand. Lab. di analisi d. Stabil. Chim.-Farm. C. ERBA.) GEITZ.

O. **Mohr**, *Das Zeißsche Eintauchrefraktometer im Brauereibetriebslaboratorium.* In Ergänzung der früheren Mitteilung (Wchschr. f. Brauerei **23**. 136; C. **1906**. I. 1459) berichtet Vf., daß besondere Tabellen für die Berechnung des Extraktes aus den Refraktometerangaben nicht erforderlich sind, sondern daß dieselbe durch eine einfache Division (mit 4) geschehen kann. Nur bei dunklen Bieren muß die so erhaltene Extraktmenge noch eine kleine Korrektur erfahren, indem die refraktometrischen Werte etwas höher ausfallen, wie die pyknometrisch gefundenen. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit dem häufig geringeren Verzuckerungsgrad dunkler Würze zusammen in der Weise, daß die refraktometrische Best. den Tatsachen besser entspricht, als die pyknometrische. Bei verschieden weit verzuckerten Würzen von völlig gleicher Konzentration ist D. der weniger weit verzuckerten Würze niedriger, wie das der weiter verzuckerten. (Jahrb. der Vers.-Anst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 39—40 u. 612—19.) PROSKAUER.

O. **Schönfeld**, *Prüfung des Lohnsteinschen Gärungssaccharometers auf seine Verwendbarkeit zur genauen Bestimmung des vergärbaren Zuckers in der Würze.* Auf Grund von mehr als 60 Verss. mit verschiedenen Hefen unter Benutzung von 2 App. wurden bei Verwendung von Würze genaue Resultate nur vereinzelt erzielt, vielfach aber sehr stark von der üblichen Methode abweichende Resultate erhalten. Für die Best. des Endvergärungsgrades u. des Zuckergehaltes in Würzen kann demnach der App. nicht für geeignet gehalten werden. Verss. mit Bier statt Würze wurden nicht ausgeführt. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 52—53. 613—20.) PROSKAUER.

v. d. **Heide**, *Apparat zum direkten Ablesen des Stärke- und Trockengehaltes in Kartoffeln.* Da die D. der Kartoffel gleichmäßig mit dem Stärke- und Trockengehalt zunimmt, so kann man an der Spindel eines Senkkörpers, an dem ein Drahtkorb mit 5 kg Kartoffeln hängt, nach empirischer Eichung direkt die Prozentzahlen ablesen. Um Veränderungen des App. erkennen zu können, wird jedem App. ein Kontrollgewicht beigegeben. Derselbe App. aus Glas und mit Glasgefäß, in kleinerer Gestalt, kann zur Unters. von Stärke und anderen Materialien dienen. Der im Original abgebildete App. wird vom Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation, Berlin N, in die Praxis eingeführt. (Chem.-Ztg. **31**. 398. 17/4.) FRANZ.

Jos. **Van Dormael**, *Bestimmung der freien Säuren in Superphosphaten.* Vf. hat mit den verschiedenen bekannten Methoden zur Best. der freien SS. in Superphosphaten sehr auseinanderlaufende Resultate erhalten und empfiehlt nach eingehenden Verss., deren Ergebnisse in mehreren Tabellen niedergelegt sind, die Anwendung folgender Vorschrift: 5 g des Untersuchungsmaterials werden auf dem Wasserbad vollständig getrocknet, in einer mit Stopfen verschlossenen Flasche mit 100 ccm Ä. kräftig geschüttelt und unter zeitweiligem Bewegen 3 Stunden damit digeriert. Dann wird filtriert und der Extrakt mit W. aufgenommen, wenn nötig, wieder filtriert. Nach Zusatz von einigen Tropfen Dimethylorange fügt man $^1/_4$-n. NaOH hinzu, bis zum Auftreten der gelben Farbe (H_3PO_4 + NaOH = H_2NaPO_4

+ H_2O), u. titriert dann noch einmal mit NaOH nach Zusatz von Phenolphthalein als Indicator bis Schwachrosa (H_2NaPO_4 + NaOH = HNa_2PO_4 + H_2O). (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 103—15. März 1907. [Dez. 1906.] Löwen. Lab. d'analyses de l'Etat.) LEIMBACH.

Albert Buisson, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser.* (Vgl. C. r. d. **143**. 289; C. **1906**. II. 907.) Wird eine mit $HgCl_2$ versetzte Ammoniumsalzlsg. mit Sodalsg. vermischt, so fällt das Ammoniak quantitativ in Form eines weißen, amorphen Nd. aus, der, solange das Verhältnis von 5 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. NH_4Cl gewahrt bleibt, die konst. Zus. $CO_3(Hg_5N_2Cl_2)_2O$ + $3H_2O$ zeigt. Die B. des Nd. vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$4NH_4Cl + 10HgCl_2 + 10Na_2CO_3 = CO_3(Hg_5N_2Cl_2)_2O + 20NaCl + 9CO_2 + 8H_2O.$$

Bei einem Ammoniakgehalt unter 0,0127 g NH_3 pro l ergibt sich der NH_3-Gehalt durch Multiplikation des Gewichtes des gewaschenen, bei 100° getrockneten Nd. mit 0,03.

Zur Ausführung der Best. versetzt man 1 l des betreffenden W. mit 5 ccm 25%ig. Natronlauge, destilliert innerhalb 1½ Stunden ca. 100 ccm in eine Vorlage über, die 10 ccm 1%ig. HCl enthält, verdünnt das Destillat mit dest. W. auf 1000 ccm, versetzt die Fl. mit 10 ccm 5%ig. $HgCl_2$-Lsg. und 10 ccm 15%ig. Na_2CO_3-Lsg., läßt 24 Stunden stehen, filtriert den Nd. über Glaswolle auf einem vorher gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 5 ccm W. aus und trocknet ihn bei 100°. Liegt der Ammoniakgehalt des W. unter 0,001 g pro l, so verdünnt man die 100 ccm Destillat nicht u. verwendet nur 1 ccm der beiden Lsgg. zur Fällung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 493—95. [4/3*.]) DÜSTERBEHN.

Eduard Salm und **Hans Friedenthal**, *Zur Kenntnis der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren.* I. Mitteilung. Gewöhnlich werden die Indicatoren als Farbstoffe definiert, welche bei der geringsten Überschreitung des Neutralitätspunktes eine deutliche Änderung ihrer Farbe zeigen. Diese Definition ist jedoch unrichtig; denn neutral ist eine Lsg., welche gleich viel H· und OH′-Ionen enthält. Der Farbumschlag der verschiedenen Indicatoren tritt jedoch bei ganz verschiedenen H·-Konzentrationen ein. Zweck eines Indicators ist es jedoch gar nicht, den Neutralitätspunkt, sondern den Äquivalenzpunkt einer Lösung anzuzeigen, d. h. den Punkt, an dem z. B. einer S. die äquivalente Menge Base zugesetzt ist. Beide Punkte fallen nur zusammen, wenn Base und S. genau gleichstark sind. Der Äquivalenzpunkt kann für jedes Stoffpaar berechnet werden, wenn dessen Hydrolysenkonstanten bekannt sind. So kann er z. B. für Natriumborat $NaBO_2$ bei einer H·-Konzentration von $1,4 \cdot 10^{-11}$ (in 0,1-n. Lsg.) berechnet werden. Man kann daher für jedes Stoffpaar einen geeigneten Indicator wählen, falls man für jeden Indicator die zum Farbenumschlag notwendige H·-Konzentration kennt. Andererseits kann man aus der Färbung einer Indicatorlsg. auf kolorimetrischem Wege ihre H·-Konzentration bestimmen.

Die OSTWALDsche Theorie, daß Ionen und ungespaltene Molekeln eines Indicators die Farbenunterschiede besitzen, ist wahrscheinlich nicht richtig. Vielmehr scheint nach BERNTHSEN die intramolekulare Umwandlung in eine desmotrope Form den Farbenumschlag zu verursachen. Zwischen Indicator und Farbstoff im eigentlichen Sinne besteht kein qualitativer Unterschied, die Theorie der Indicatoren fällt daher mit der allgemeinen Theorie der Farbstoffe zusammen. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 125—30. 5/4. [16/3.] Aachen u. Nicholassee.) SACKUR.

C. Reichard, *Ein neues Verfahren zur Unterscheidung der Haloide in den Alkalisalzen.* Mischt man rotes HgJ_2 mit der gleichen oder doppelten Menge KCl,

KBr oder KJ und etwas W., so bleibt das KCl-haltige Gemisch von Anfang an rot, während die KBr- und KJ-haltigen Gemische farblose Lsgg. liefern, die man freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten läßt. Der jodhaltige Rückstand ist stark gelb gefärbt, während der bromhaltige anfangs farblos bis blaßgelb ist, sich aber weiterhin dauernd intensiv rot färbt. Durch erneuten Wasserzusatz lassen sich diese Rkk. wiederholt hervorrufen. Ersetzt man das KJ durch NaJ, so erhält man anfangs eine farblose Lsg.; verdunstet man diese bei gelinder Wärme, so entsteht ein stark gelb gefärbter Trockenrückstand, der sich beim Erkalten allmählich prachtvoll rot, weiterhin aber von neuem gelb färbt. Gemische von HgJ_2 mit NaBr, bezw. NH_4Br u. W. geben zunächst farblose Lsgg. und letztere beim Eindunsten in gelinder Wärme gelbe Trockenrückstände. Während der NaBr-haltige Rückstand allmählich eine intensiv rote Färbung annimmt, um bei längerem Stehen farblos und feucht zu werden, wird der gelbe NH_4Br-haltige Rückstand allmählich farblos, ohne vorher eine Spur von Rotfärbung gezeigt zu haben. NaCl u. NH_4Cl verhalten sich fast genau so wie KCl. Geringe Beimengungen von KJ zum KBr genügen bereits, um das Rot des KBr völlig zu verdecken. (Pharmaz. Ztg. **52**. 221. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Jar. Milbauer, *Studien zur Kjeldahlschen Methode: Über die Schnelligkeit der Oxydation von Rohrzucker mittels Schwefelsäure.* In einem langhalsigen, ca. 100 ccm fassenden Kölbchen werden 50 mg *Rohrzucker* mit 50 ccm 95%ig. H_2SO_4 bei ca. 210° zers. Ein regelmäßiger Strom von gereinigter und getrockneter Kohlensäure führt die gebildete schweflige S. fort, sie wird jodometrisch bestimmt. Die beim Vers. eintretende geringe Konzentrationsabnahme der H_2SO_4 ist auf die Geschwindigkeit der Rk. ohne Einfluß. Der katalytische Einfluß von 17 Sulfaten und von As_2O_3 wird untersucht. Die Zusätze entsprechen 0,5 g Metall. Nur die Sulfate von Cu, Co und Hg haben einen merklichen Einfluß und erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit von 0,13 mg SO_2 pro Minute auf 0,19, 0,17 und 0,37 mg. (Ztschr. f. Zucker-Ind. Böhmen **31**. 350—53. März.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Mach, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.* 1. Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl. Die früher (Landw. Vers.-Stat. **63**. 81; C. **1906**. I. 85) beobachteten Differenzen zwischen der Verbandsmethode mit SiO_2-Abscheidung und dem Verf. von WAGNER sind nach gemeinschaftlichen Unterss. der Versuchsstationen Darmstadt und Marburg jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei der Verbandsmethode von vornherein zu lange eingedampft wurde. Die WAGNERsche Methode liefert durchaus zuverlässige Werte, die auch mit den nach der Verbandsmethode erhaltenen sehr gut übereinstimmen, wenn die Lsgg. alsbald nach dem Eindampfen vom Wasserbade entfernt werden. Vf. erwähnt ferner, daß die beiden genannten Methoden und das Verfahren von v. LORENZ (Landw. Vers.-Stat. **55**. 183; C. **1901**. I. 644) sehr befriedigend stimmende Resultate liefern.

2. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure. Vf. erwidert auf die Entgegnung SCHENKEs (Landw. Vers.-Stat. **64**. 84; C. **1906**. I. 1573) und zeigt, daß nach der Methode von v. LORENZ in Thomasmehlen, wie auch bei in W. l. Superphosphat-P_2O_5, nur geringfügige Unterschiede gegenüber den nach der bisher üblichen Citratmethode erhaltenen Werten gefunden werden.

3. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. Eine kritische Besprechung der bisher vorgeschlagenen Titriermethoden. Eine Prüfung der von RASCHIG (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 374; C. **1905**. I. 1049) und von HLAVNIČKA (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 655; C. **1905**. I. 1618) vorgeschlagenen Arbeitsweisen hat zu dem Ergebnis geführt, daß der von den gebrauchten Indicatoren gelieferte

Farbenumschlag nicht scharf genug ist, um eine Einführung der Verff. in die Düngerkontrolle erwarten zu lassen. (Landw. Vers.-Stat. **66**. 1—62. 28/3. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

P. **Grélot**, *Direkte Titration des Gesamtalkalis und des ungebundenen Alkalis in Seifen.* (Vgl. SHUKOW, NOGIN, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 205; C. **99**. II. 1140.) Zur Best. des Gesamtalkalis löst man 2 g Seife in 100 ccm sd. W. und titriert mit $^1/_2$-n. HCl oder $^1/_2$-n. H_2SO_4 bei 70—80° in Ggw. von Kongorot. Bei der Best. des freien Alkalis nach TELLE (Journ. Pharm. et Chim. [6] **16**. 121; C. **1902**. II. 772) kann sich, falls ein Filtrieren der alkoh. Seifenlsg. notwendig ist, das kohlensaure Alkali der Best. entziehen; besser arbeitet man nach BRAUN (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 573; C. **1905**. I. 1435), wobei aber eine wss. Lsg. statt der alkoh. herzustellen ist. Das Verf. von BOHRISCH (Chem.-Ztg. **25**. 385; C. **1901**. I. 1347) scheint gut zu sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. 72—74. Februar. Nancy. Pharm. Hochsch.) FRANZ.

L. L. **de Koninck**, *Über die Calcination der Bariumsulfatniederschläge.* Die Verss. des Vfs. lassen den Schluß zu, daß eine Reduktion des $BaSO_4$ durch das Filter nicht zu fürchten ist, wenn man die Veraschung des Filters bei niederer Temperatur im offenen Tiegel vornimmt u. erst nach dieser Veraschung das $BaSO_4$ stärk erhitzt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 116—20. März. 1907. [Dez. 1906.] Lüttich. Lab. de chimie analytique de l'Univ.) LEIMBACH.

Paul Lehnkering, *Vorschläge zu einer Normalhandelsmethode für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **4**. 459; C. **98**. II. 507.) Für die fast allgemein angewandte REINHARDTsche Titrationsmethode kommen als Fehlerquellen nur noch die Titerstellung des $KMnO_4$, das Aufschließen der Eisenerze und die Anwesenheit von Körpern, welche gleichfalls Permanganat entfärben, in Betracht. Als Titersubstanz sollte nunmehr das SÖRENSENsche Natriumoxalat ohne Ausnahme angewendet werden. In fast allen Fällen kann das Erz (1 g) mit 15 ccm HCl (D. 1,19) bei tropfenweisem Zusatz von konz. $SnCl_2$-Lsg. (D. 1,12) unter Erwärmen gelöst werden. Sind aber mit $KMnO_4$ reagierende Stoffe vorhanden, so wird die Erzprobe in einem Porzellantiegel $^1/_2$ Stde. lang geröstet, und nach dem Erkalten 2 Stdn. mit 30—40 ccm konz. HCl bei schwachem Sieden erhitzt. Das Ungelöste wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat u. 0,5 g KNO_3 aufgeschlossen; die Schmelze wird in wenig verd. HCl gel. und dann mit 20 ccm konz. HCl erwärmt, worauf Fe mit NH_3 gefällt, mit h. W. ausgewaschen u. dann mit HCl in die erste HCl-Lsg. gespült wird. In dieser Lsg. wird nun die größte Menge HCl mit NaOH neutralisiert und die H_2S-Gruppe niedergeschlagen; im Filtrat wird Fe mit $KClO_3$ oxydiert, mit NH_3 gefällt, danach abfiltriert, wieder in HCl (60 ccm entsprechend 18 ccm konz. HCl) gel. u. vorsichtig mit $SnCl_2$ reduziert. Nach Zusatz von 60 ccm W. und 60 ccm 5%ig. $HgCl_2$-Lsg. muß eine schwache Trübung innerhalb einer Minute entstehen. Diese Lsg. wird schließlich in eine Porzellanschale von 4 l Inhalt, in welcher 2 l k. W. u. 60 ccm Mangansulfatlsg. [66 g $MnSO_4$ (kryst.), 333 ccm Phosphorsäure (D. 1,3), 133 ccm konz. H_2SO_4 im 1] sind, eingegossen und schnell titriert. (Stahl u. Eisen **27**. 202—4. 6/2. 1907. [31/12. 1906.] Duisburg.) FRANZ.

A. **Müller**, *Vorschläge zu einer Normalhandelsmethode für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen.* Vf. (S. 992) ist ebenfalls für die Brauchbarkeit des Natriumoxalates als Titersubstanz eingetreten. Daß KINDER (S. 665) Differenzen zwischen Eisen und Oxalat als Urtiter gefunden hat, erklärt sich aus der relativ zu großen Menge der von ihm verwendeten HCl. (Stahl u. Eisen **27**. 204—5. 6/2.) FRANZ.

H. Kinder, *Vorschläge zu einer Normalhandelsmethode für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen.* LEHNKERINGs Methode (s. vorst. Reff.) enthält neben einigen bei der Trennung des Fe zu machenden Einwendungen als Hauptfehler, daß die sehr langsame Einw. des $HgCl_2$ auf sehr verd. $SnCl_2$-Lsgg. nicht berücksichtigt ist, wodurch ein weiterer Fehler in die empirische REINHARDTsche Methode gebracht wird. Ferner müssen Titerstellung und Gehaltsbestimmung stets unter denselben Bedingungen ausgeführt werden. Gegen MÜLLER muß hervorgehoben werden, daß es nicht sicher ist, 2,5—3 m Draht für die Titerstellung oxydfrei zu erhalten, u. daß nach dem Auflösen des Drahtes in verd. HCl nicht mit H_2SO_4 abgeraucht werden darf, da bei den hierzu notwendigen Temperaturen $FeCl_3$ flüchtig ist. Es ist schon früher (S. 665) gezeigt worden, daß der Titer mit steigender Einwage des Fe zunimmt, ohne den Oxaltiter zu erreichen. Zu große Menge Fe rufen aber starke Gelbfärbung hervor, durch welche die Erkennung des Endpunktes erschwert wird. Die von ihm verwendete Salzsäure wird durch das Kochen sicher so vermindert, daß nur die von MÜLLER gewünschte Quantität vorhanden ist. (Stahl u. Eisen 27. 344—46. 6/3. [14/2.] Meiderich.) FRANZ.

J. Rothe, *Über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Siliciumgehalt im Ferrosilicium.* Zolltechnisch ist es erforderlich, den Si-Gehalt von Ferrosilicium möglichst einfach zu ermitteln, da Materialien mit einem Si-Gehalt von mehr als 25% zollfrei eingeführt werden können. Man hat zu diesem Zweck die Prüfung der D. vorgeschlagen, und Vf. hat die Zulässigkeit einer derartigen Bestimmungsmethode untersucht. Zur Kontrolle wurde die chemische Analyse in der Weise ausgeführt, daß etwa 0,5 g des Ferrosiliciums mit der 6 fachen Menge eines Gemisches von 2 Gewichtsteilen Na_2CO_3 und 1 Gewichtsteil MgO in einer elektrisch geheizten Muffel zunächst eine halbe Stunde bei schwacher, sodann etwa $^3/_4$ Stunde bei heller Rotglut im Nickeltiegel aufgeschlossen wurde. Die Schmelze wurde auf dem Dampfbade mit W. aufgeweicht, der Schmelzkuchen mit einem Achatpistill zerdrückt etc., die zerkleinerte und aufgeweichte Schmelze mit k. HCl zers., auf dem Wasserbade zur Vertreibung der CO_2 erhitzt und die Kieselsäure dann in üblicher Weise nach Eindampfen und 1 stdg. Erhitzen des Rückstandes im Luftbade bei 120—130° bestimmt. Die D. der gepulverten Proben wurde mit einem Pyknometer in A. ermittelt. Es zeigte sich, daß bei einem Si-Gehalt von 22,8 bis 29,0 die Unterschiede in der D. sehr gering sind (6,51—6,4). Einer Änderung des Si-Gehaltes um 1% entspricht eine Änderung der D. um etwa 0,02. Bei der Umständlichkeit des Pyknometerverf. kann aber leicht ein größerer Fehler als 0,02 bei der Best. des D. gemacht werden, so daß die Fehlergrenzen leicht mehr als 1% Si betragen. Da nun ferner noch auch die anderen im Ferrosilicium enthaltenen Bestandteile die D. desselben beeinflussen können, so ist die unmittelbare gewichtsanalytische Best. des Si jedenfalls der Emittlung der D. vorzuziehen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 51—52. April. Abt. 5 für allgem. Chem.) ROTH-Cöthen.

V. Hassreidter, *Über den Einfluß der Ammoniumsalze bei der Titration des Zinks nach Schaffner.* Gerade im Gegensatz zu DECKERS (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 164; C. 1906. II. 1087) findet Vf., daß die Ggw. eines Überschusses von Ammoniumsalzen das Ende der Rk. beschleunigt; der Verbrauch an Na_2S ist also zu klein. (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 373—74. Nov.-Dez. 1906.) FRANZ.

Th. Roman und **G. Delluc**, *Über die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 12. 49. 265; C. 1900. II. 498. 1008.)

Prioritätsanspruch gegenüber G. GUÉRIN (S. 1077). (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 243—44. 1/3.) DÜSTERBEHN.

M. Huybrechts, *Einfluß des Eisens und Mangans bei der Bestimmung von Zink nach dem Verfahren Schaffner.* Die Best. des Zn auf titrimetrischem Wege mittels Na-Sulfid liefert gute Resultate, wenn man dem Titer ebensoviel Fe u. Mn zusetzt, als sich in der Lsg. des Minerals befindet. Es ist schwierig, eine vollständige Trennung des Zn vom Fe und Mn zu erzielen; wenn nach zwei Fällungen die Hydrate des Fe und Mn in der Zn-Lsg. wieder in Suspension gebracht werden, so wird zwar immer noch Zn mitgerissen, jedoch in geringerer Menge als bei einfacher Fällung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 121—27. März 1907. [Okt. 1906.] Lüttich. Lab. de chimie analytique de l'Univ.) LEIMBACH.

Henry Julius Salomon Sand, *Die schnelle, elektrolytische Fällung und Trennung von Metallen.* I. Teil. *Die Metalle der Silber- und Kupfergruppe und Zink.* Vf. hat die Verss., über die er schon kurz berichtet hatte (Proceedings Chem. Soc. **22**. 43; C. **1906**. I. 1459) fortgesetzt. Die bisher untersuchten Metalle sind Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium und Zink. Mit Ausnahme der Trennung Silber-Quecksilber konnte jedes Metall von allen anderen durch Abstufung des Potentials getrennt werden. Zur Trennung Silber-Quecksilber wurden beide Metalle zusammen gefällt, in die Cyanide übergeführt und auf dem gewöhnlichen Wege durch ihr verschiedenes Verhalten gegen SS. getrennt. Das Silber wurde dann in dem reinen Silbercyanid elektrolytisch bestimmt. Es wurde auch versucht, die 7 untersuchten Metalle in einer Lsg. quantitativ zu trennen. Silber u. Quecksilber wurden wie oben beschrieben getrennt; Blei u. ein Tl. des Wismuts wurden an der Anode entfernt; alle anderen Trennungen wurden durch Potentialdifferenz erreicht. Die Metalle wurden in folgender Reihenfolge abgeschieden: 1. Silber und Quecksilber zusammen. 2. Blei mit einem Teil des Wismuts an der Anode — Kupfer u. der Rest des Wismuts an der Kathode. 3. Cadmium. 4. Zink. 5. Der Kupferwismutnd. wird wieder gel., u. das Wismut bestimmt. 6. Der Wismutbleind. wird wieder gel., und der Rest des Wismuts bestimmt. 7. Blei. 8. Das Cadmium wird auf Spuren von Blei geprüft. Eine Verdampfung war notwendig, u. die Zeit der Fällungen variierte zwischen 5 u. 15 Minuten. Wegen den einzelnen experimentellen Vorschriften muß auf die umfangreiche Originalarbeit und deren Zeichnungen verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 26. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 373—410. März. Nottingham. Univ.-College.) POSNER.

Emm. Pozzi-Escot, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige Metallsalze. Reaktion der Molybdate.* Bei Zugabe von Phenylhydrazinacetat zu einer alkal. Molybdänlsg. erhält man in verd. Lsg. eine weinhefeähnliche Färbung und einen ebenso gefärbten Nd. bei einer Verdünnung von $^1/_{1000}$. Die Rk. läßt noch $^1/_{3000}$ erkennen, ist also nicht so empfindlich wie die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 200; C. **1904**. I. 635) vom Vf. angegebene. Gibt man vor dem Phenylhydrazinzusatz einige Tropfen Tanninlsg. hinzu, so wird die Färbung orange, u. es fällt sodann in verdünnten Lsgg. ein gelber, in mäßiger Konzentration ein mahagonibrauner Nd. aus. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 92. 15/3. Lima. Chem. Lab. der Staatl. Ackerbau- und Tierarzneischule.) DITTRICH.

Emm. Pozzi-Escot, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige Metallsalze. Nachweis und colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Gold.* Gibt man zu einer sehr verd. Goldlsg. eine Lsg. von Phenylhydrazinacetat, so nimmt die Fl. eine in der Durchsicht bläuliche, im auffallenden Licht braune Farbe an; gibt man vor

dem Phenylhydrazinzusatz eine organische S. (Citronen- oder Ameisensäure) im Überschuß hinzu, so wird die Färbung violett und hält sich mehrere Stunden unverändert. Diese Rk. ist sehr empfindlich, und die Intensität der Färbung ist, wenn der Au-Gehalt zwei Milliontel nicht übersteigt, proportional der Menge des Goldes. Zur Au-Best. in Mineralien zieht man dieselben in feingepulvertem Zustande mit frischem Cl-Wasser aus, dampft den Auszug auf 20—25 ccm und fügt nach Zugabe von Ameisensäure einige Tropfen Phenylhydrazinchlorhydrat hinzu; selbst bei Anwesenheit von Spuren Au färbt sich die Fl. sofort bläulich. Will man das Au quantitativ bestimmen, so bringt man die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen und vergleicht die Intensität der Färbung mit Au-Lsgg. von bekanntem Gehalt ($^1/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ mg in 100 ccm), welche ebenfalls mit Ameisensäure und Phenylhydrazin versetzt sind. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 90—91. 13/3. Lima. Chem. Lab. der Staatl. Ackerbau- und Tierarzneischule.) Dittrich.

Ercole Covelli, *Über eine neue Reaktion des Chlorals. Chloral* gibt mit *fetten Ölen* in Ggw. eines wasserentziehenden Mittels eine grünlichblaue Substanz, welche für Chloral charakteristisch ist. Man erwärmt 1 g *Ricinusöl* 10 Min. lang in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und bringt dann in die Mitte des Öles ein erbsengroßes Stück Antimontrichlorid, wobei eine gelbe, harzige M. entsteht, auf welcher beim Daraufbringen einer Spur Chloralhydrat ein Ring von blauer Farbe gebildet wird. Um Chloral in wss. Lsg. nachzuweisen, extrahiert man es mit Ä., setzt 1—2 ccm Öl hinzu, dampft den Ä. ab, trocknet über H_2SO_4 und bringt nach dem Erwärmen wieder $SbCl_3$ auf die M. Die blaue Substanz erhält man in größerer Menge beim Erwärmen von H_2SO_4, Ricinusöl und Chloral; sie ist l. in Chlf., unl. in W.; sd. A. bringt die Farbe zum Verschwinden; der in Lsg. gegangene Teil ist ein gelber Rückstand, der beim Erhitzen oder durch Einw. von H_2SO_4 wieder blau wird. Auch KOH wirkt entfärbend; die Farbe wird nicht durch Essigsäure, wohl aber durch H_2SO_4 wieder hergestellt. (Chem.-Ztg. **31**. 342. 30/2. Cotronei.) Franz.

P. A. Levene und **C. A. Rouiller**. *Die quantitative Bestimmung des Tryptophans in den Spaltungsprodukten des Eiweißes.* Die Methode gründet sich auf den Einfluß von Bromwasser auf Tryptophan, welches damit eine purpurrote Färbung hervorruft, die nach Erreichung des Sättigungsgrades sofort durch einen Überschuß an Brom verschwindet. Zur Ausführung der Best. wird die zu prüfende Fl. auf einen Schwefelsäuregehalt von 5% gebracht und nach und nach mit dem Hopkins und Coleschen Reagens versetzt (Quecksilbersulfat 10 Teile, 5%ig. Schwefelsäure 90 Teile). Man prüft mit Bromwasser, bis die rote Farbe in der über den Nd. stehenden Fl. anfängt zu verschwinden. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, der Nd. in 1—2% schwefelsäurehaltigem W. suspendiert und durch H_2S zerlegt. Das von Quecksilbersulfid befreite Filtrat wird erhitzt und auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt. 15 ccm dieser Lsg. werden mit 2 ccm Amylalkohol versetzt und die Bromlsg. nach u. nach unter starkem Umschütteln zugegeben, bis die purpurne Farbe des Amylalkohols verschwindet. Die Konzentration der Tryptophanlsg. und der Gehalt an S. sind ohne Einfluß auf den Verlauf der Rk. Bei Gegenwart von Tyrosin wird der durch das Hopkins-Colesche Reagens erhaltene Hg-Nd. mit 5% H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Tyrosinrk. ausgewaschen. Bei Ggw. von Cystin wird 1. die Cystin-Tryptophanlsg. mit Brom titriert, 2. in einem aliquoten Teil dieser Lsg. eine Säurebest. ausgeführt, und 3. die dem Cystin entsprechende Br-Menge berechnet und von der nach 1. gefundenen Br-Menge abgezogen. Der Wirkungswert der Bromlsg. ist vor dem Versuche gegen Tryptophanlsg. und Cystinlsg. festzustellen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 481—84. 29/11. 1906. Februar 1907. New-York. Rockefeller Inst. for Medical Research.) Brahm.

E. Kinkels, *Nachweis von Reisspreu in Kleie.* Durch Behandeln von Kleie mit Dimethyl-p-phenylendiamin in der Siedehitze färben sich die äußeren Schalenteilchen von Reis carminrot, während dieselben Teilchen anderer Getreide gelb bleiben oder nur schwach rosa werden; u. Mk. lassen sich die Reisteilchen dann noch genauer erkennen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 92—93. 15/3. Reims. Städt. Lab.) DITTRICH.

Eug. Collin, *Mikroskopische Brotuntersuchung.* Vf. nimmt von frischem Brot Kügelchen von 12—15 g, altes Brot befeuchtet er erst in einem Schälchen mit W. und knetet es dann ebenfalls zu solchen Kugeln zusammen und formt aus beiden Teigwürste, über welche er einen dünnen Wasserstrahl über einem Sieb Nr. 240 fließen läßt. Das Waschwasser wird in einer Porzellanschale aufgefangen und enthält die stärkeartigen Bestandteile, auf dem Sieb bleibt der Kleber und die Schalenteilchen zurück. Beides wird dann, das Waschwasser nach vorherigem Absetzenlassen, mikroskopisch geprüft. Auf diese Weise kann man, wie durch Abbildungen und eingehende Beschreibung erläutert ist, Beimischungen von Roggen, Gerste, Reis, Mais etc. leicht erkennen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 41—49. 15/2.) DITTRICH.

Klein, *Einige Bemerkungen über die Rahmuntersuchung.* Berichtigung einiger Angaben, die AUG. HESSE (S. 1226) über die Arbeit des Vfs. (S. 764) gemacht hat. (Milch-Ztg. **36**. 159—60. 6/4. Proskau.) HAHN.

Anton Burr, *Fettbestimmung in Rahm nach dem Eintrocknungsverfahren von Mats Weibull.* Vf. prüfte das Fettbestimmungsverfahren im Rahm nach WEIBULL (Chem.-Ztg. **21**. 333; C. **97**. I. 126) an 43 einwandfreien Rahmproben und fand, daß die Übereinstimmung der Resultate nach dem WEIBULLschen und dem GOTTLIEBschen Verfahren eine recht gute sei, die Differenz betrug nur 0,249°/₀. Das WEIBULLsche Verf. kann zwar das gewichtsanalytische nicht ersetzen, ist aber recht vorteilhaft dort, wo es sich um rasche Feststellung einer Fälschung handelt, indem man nach einer Schnellmethode den Fettgehalt und nach dem WEIBULLschen Verf. die Trockensubstanz und aus dieser den Fettgehalt bestimmt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 164—68. April. Kiel, Vers.-Stat. u. Lehranstalt für Molkereiwesen.) DITTRICH.

O. Schönfeld u. Dehnicke, *Steht die nach der Ballingschen Formel berechnete Stammwürze mit der wirklichen, vor der Hefezugabe pyknometrisch bestimmten Würze genau in Übereinstimmung?* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **22**. 407; C. **1905**. II. 995). Das Ergebnis von 20, bei gleichviel verschiedenen Suden ausgeführten Bestst. war, daß nach der Berechnung mit der BALLINGschen Formel der Extraktgehalt der Stammwürze durchschnittlich um 0,10°/₀ höher lag, als die Feststellung des wirklichen Extraktgehaltes ergeben hatte. Dieser nur geringe Unterschied beruht nicht etwa auf Ungenauigkeiten bei der Analyse, sondern hat eher seinen Grund in der von BALLING für die Stammwürzeberechnung angesetzten Hefezahl, der gegenüber die bei den Gärungen ermittelten Hefeernten niedriger gefunden wurden. Um zu ganz gleichen Resultaten bei der direkten Ermittlung des Stammwürzegehaltes u. bei derjenigen mit Hilfe der BALLINGschen Formel zu kommen, müßte der Hefefaktor (0,110) der Formel, entsprechend der geringeren Hefenernte, um ein geringes vermindert werden. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. für Brauerei in Berlin. **9**. [1906.] 49.) PROSKAUER.

W. Windisch, *Einfluß des Dextringehaltes der Würze auf das spezifische Gewicht.* Die Unterss. bestätigten frühere Ergebnisse, wonach ein solcher Einfluß

existiert. Bei vergleichenden Verss. wird man wohl schließlich zur Inversion der Würzen schreiten müssen, durch welche sämtliche Kohlehydrate in Traubenzucker verwandelt werden; dann erst ist ein direkter Vergleich möglich. Auch auf die *saccharometrische Bieranalyse* dürften diese Verhältnisse von Einfluß sein, und ihr weiterer Verfolg manche auffälligen Beobachtungen, die man bei der Ermittlung der Stammwürze eines Bieres bei der Laboratoriumsanalyse macht, erklären. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 36.) PROSKAUER.

V. **Arnold**, *Eine neue Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 405—7. Juni. — C. **1907**. I. 137.) RONA.

P. **Bohrisch**, *Der Nachweis des Acetons im Harn. Kritische Untersuchung über die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden.* Nach einer sehr eingehenden, kritischen Besprechung der Verff. von LIEBEN, GUNNING, REYNOLDS, LEGAL, BÉLA, PENZOLDT, STERNBERG, ELLRAM, FRÖHNER, ROSENTHALER u. FROMMER, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, schlägt Vf. folgenden Gang für den einwandfreien Nachweis des Acetons im Harne vor. Zunächst wird der Harn direkt mit dem FROMMERschen Reagens geprüft. Entsteht kein roter oder rötlicher Ring, sondern nur eine Gelbfärbung, so ist Aceton sicher abwesend. Tritt dagegen Rotfärbung ein, so kann Aceton zugegen sein. Ist die Färbung stark, so prüft man den Harn direkt mit der LEGALschen, PENZOLDTschen oder FRÖHNERschen Probe. Fallen auch diese positiv aus, so sind sicher größere Mengen von Aceton oder Acetessigsäure vorhanden. Über die Ggw. oder Abwesenheit der letzteren gibt die Ätherausschüttlung Auskunft. 50 ccm Harn werden mit H_2SO_4 angesäuert und mit 25 ccm Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Schicht wird wieder mit 15—20 ccm W. ausgeschüttelt u. die äthergesättigte wss. Fl. in 2 Teile geteilt. Der erste Teil wird mit verd. $FeCl_3$-Lsg. auf Acetessigsäure geprüft. Entsteht keine violette oder bordeauxrote Färbung, so ist Acetessigsäure abwesend, u. Aceton muß auf Grund der positiv ausgefallenen Acetonproben vorhanden sein. Tritt dagegen mit $FeCl_3$ eine Färbung ein, so wird der zweite Teil der wss. Ausschüttlung vollständig vom Ä. befreit u. mit der LIEBENschen oder GUNNINGschen Rk. auf Aceton geprüft. Ein gelber Nd. zeigt Aceton einwandfrei an.

Ist der fragliche Harn stark gefärbt, so daß sich die FROMMERsche Ringprobe im Harn direkt nicht anstellen läßt, so wendet man sofort das Ätherausschüttlungsverf. an und prüft die erhaltene wss. Lsg. nach FROMMER. Tritt eine deutliche Rotfärbung ein, verfährt man weiter wie oben angegeben. Entsteht jedoch nur eine mäßige oder schwache Rotfärbung, oder läßt die im schwachgefärbten Harn direkt angestellte FROMMERsche Probe nur auf geringe Mengen von Aceton schließen, so muß die Dest. ausgeführt werden. Das Destillat wird in mehrere Portionen geteilt u. ein Teil nach FROMMER geprüft. Entsteht keine Rotfärbung, so ist Aceton nicht vorhanden. Fällt die Rk. dagegen positiv aus, so untersucht man einen anderen Teil des Destillates mit der LIEBENschen oder GUNNINGschen Probe. Tritt Jodoformbildung ein, so ist Aceton nachgewiesen. Eine dritte Probe des Destillates kann man zur Kontrolle event. auch nach LEGAL, ROSENTHALER oder REYNOLDS prüfen. Bei sehr geringen Acetonmengen versagen jedoch diese drei letzteren Proben. (Pharm. Zentralhalle **48**. 181—84. 7/3. 206—10. 14/3. 220 bis 226. 21/3. 245—52. 28/3.) DÜSTERBEHN.

L. **Rosenthaler**, *Zur Vanillin-Salzsäurereaktion.* In seiner Arbeit über den Nachweis des Acetons im Harn (s. vorst. Ref.) hatte P. BOHRISCH auch die vom Vf. aufgefundene Rk. des Acetons mit Vanillin-Salzsäure (Ztschr. f. anal. Ch. **44**. 292; C. **1905**. I. 1740) erwähnt u. hierbei bemerkt, daß er die Angabe des Vfs., wonach auch

Essigsäure eine ähnliche Rk. gäbe, nicht bestätigen könne. Vf. stellt im Anschluß hieran fest, daß er über eine Einw. von Essigsäure auf Vanillin-Salzsäure überhaupt keine Angaben gemacht, vielmehr daran gedacht habe, diese Rk. in der Weise zum Nachweis der Fettsäuren zu benutzen, daß die fettsäurehaltigen Destillate mit $CaCO_3$ gesättigt, die Lsgg. zur Trockne gedampft und die Rückstände zwecks B. von Keton erhitzt werden. Zum Nachweis der *Essigsäure* ist die Rk. übrigens nur mit Vorsicht zu gebrauchen, weil das Vanillin-Salzsäurepapier auch beim Erhitzen von propionsaurem und ameisensaurem Ca, wenn auch nur sehr schwach, gerötet wird. Die durch das Formiat eintretende Färbung ist auf Formaldehyd zurückzuführen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 252. 28/3.) DÜSTERBEHN.

Bernhard Schöndorff, *Zur Methodik der Harnstoffbestimmung im normalen und zuckerhaltigen Harne.* Vf. sucht die Einwendungen, die gegen die PFLÜGER-BLEIBTREUsche Methode der Harnstoffbest. gemacht worden sind, zu entkräften. Was die Fällung des Harnstoffs durch Phosphorwolframsäure anlangt, so ist zu bemerken, daß es gewiß Phosphorsäuren gibt, die Harnstoff aus verd. Lsgg. fällen, diese dürfen aber nicht angewendet werden. Die benutzte Phosphorwolframsäure muß daher, wie das bereits PFLÜGER und BOHLAND angegeben haben, darauf untersucht werden, ob sie in 2—4%ig. Harnstofflsgg. auch bei längerem Stehen keine Fällung gibt. Die zur Zers. des Harnstoffs angewandte Phosphorsäure soll nicht weniger als 10 g betragen. Die von A. LANDAU (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **79**. 419) vorgeschlagene Vereinfachung, die darin besteht, daß man das Phosphorwolframsäurefiltrat nicht erst mit $Ca(OH)_2$ alkal. macht, sondern direkt mit Phosphorsäure erhitzt, ist zu verwerfen, da sie den Harnstoffgehalt zu hoch angibt. Ggw. der Oxyproteinsäure erhöht den mit der Phosphorsäuremethode gefundenen Wert des Harnstoff-N um ca. 1%. Schließlich zeigen die Verss. des Vfs., daß auch für Zuckerharne die Phosphorsäuremethode richtige Werte für den Harnstoff gibt, wenn man den Harn auf ca. 1% Zucker bringt und beim Neutralisieren des Phosphorwolframsäurefiltrats mit Kalkhydratpulver für einen Überschuß an Kalk Sorge trägt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **117**. 275—90. 8/4. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

A. Christensen, *Approximative Bestimmung des Chinins mit Hülfe von S. M. Jörgensens Reagens in einigen pharmazeutischen Präparaten.* Vf. schlägt vor, den Chiningehalt von *Chininum ferro-citricum* und *Chininum tannicum* in der Weise annähernd quantitativ zu bestimmen, daß man das aus diesen Präparaten abgeschiedene Alkaloid in Herapathit überführt. Da ein Überschuß des Reagenses die B. von Acidperjodiden veranlaßt, welche mehr Jod als das Herapathit enthalten, so muß bei derartigen Bestst. das Chinin im Überschuß sein. 5 ccm des Reagenses — 10 g 10% Anhydrid enthaltender H_2SO_4, 10 g 10%ig. HJ, 1,96 g Jod, gelöst in A. ad 250 ccm — fällen genau 0,1 g Chinin in Form von Herapathit, $[(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4]_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4$. 100 Teile A. lösen nur 0,125 g Herapathit. Löst man also den gewogenen, aus den beiden genannten Präparaten gewonnenen Chininrest in A., z. B. 0,1 g in 10 ccm, und gibt etwas weniger als die berechnete Menge an Reagens, z. B. 4 ccm anstatt 5 ccm, hinzu, so wird das Filtrat des nach dem Erwärmen und Wiederabkühlen auskrystallisierten Herapathits nur hellgelb gefärbt sein, und ein paar Tropfen $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. (z. B. 3) werden zur Entfärbung ausreichen. Das Reagens ist nicht haltbar; die Menge wirksamen Jods nimmt mit der Zeit zu. Auf jeden ccm A., mit dem das zu stark gewordene Reagens verd. werden muß, entfallen 0,08 g an gleichzeitig zuzusetzender 10%ig. HJ. (Archiv for Pharmaci og Chemi **1907**. 17—20; Apoth.-Ztg. **22**. 177—78. 6/3.) DÜSTERBEHN.

L. E. Andés, *Bestimmung der Konsistenz in Lacken.* Die Erkennung der rich-

tigen Konsistenz, von der die Verarbeitungsfähigkeit, das Verlaufen und natürlich auch der Glanz von Lacken abhängt, ist oft nicht einfach. Von den dazu empfohlenen Vorrichtungen erwähnt Vf. den App. von STAHL-Nürnberg, der auf einer vergleichenden Messung der Zeitdauer beruht, welche eine Luftblase bedarf, um in einer Lacksäule aufzusteigen. Einfacher ist es, die Konsistenz von Lacken mit dem Aräometer zu bestimmen. Der n. konsistente Lack wird in einen feststehenden Glaszylinder von 8—10 cm Durchmesser der Länge des Aräometers entsprechend eingefüllt, und man nimmt die am Aräometer abgelesene Zahl als Norm für die Konsistenz der einen Lacksorte an, mit der man andere unter denselben Bedingungen vergleicht. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 76—78. April.) ROTH-Cöthen.

J. Katz, *Die Prüfung und Wertbestimmung der coffeinhaltigen homöopathischen Arzneimittel.* Die Arbeit umfaßt die Darst. und Wertbest. der homöopathischen Coffea-, Cola-, Maté-, Guarana- und Theatinktur, sowie eine Wertbest. der Ausgangsmaterialien, nämlich der rohen Kaffeebohnen, der Colanüsse, des Paraguaytees, der Guaranapaste und des schwarzen chinesischen Tees. Die Methode zur Best. des Coffeingehaltes ist bereits früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **12**. 250; C. **1902**. II. 1526) beschrieben worden. (Pharmaz. Ztg. **52**. 231—35. 20/3. [Jan.] Leipzig. Pharm.-chem. Lab. von Dr. W. SCHWABE.) DÜSTERBEHN.

F. W. Hinrichsen und **E. Kedesdy**, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* VI. Mitteilung. *Über die Titration der Gerb- und Gallussäure.* (Forts. von S. 426 u. 849.) Den Rückstand des Essigesterauszuges muß man noch prüfen, um sicher zu sein, daß tatsächlich Gerb- und Gallussäure vorliegen. Zu diesem Zweck benutzen Vff. das Verf. von DREAPER (Ztschr. f. anal. Ch. **34**. 106; Chem. News **90**. 111) in folgender abgeänderter Form: Die zu untersuchende Lsg. der Gerb- u. Gallussäure wird k. mit genügendem $CaCO_3$ und überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. versetzt, darauf wird mit einer Lsg. von reiner Gerbsäure von bekanntem Gehalt zurücktitriert. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Endpunkt der Einw. gut mit Hilfe der Tüpfelrk. mit Ferrocyankalium erkennen. Wesentlich ist, daß zur Ausführung der Rk. starkes Filtrierpapier verwandt, und der Nd. nicht auf das Papier gepreßt wird. Die bisherigen Angaben, daß Gerb- und Gallussäure sich gleich gegen Kupfersalze verhalten, fanden Vff. nicht bestätigt, vielmehr kann man gerade mit Hilfe des verschiedenen Verhaltens dieser SS. die Menge der in der Lsg. vorhandenen Gallussäure neben Gerbsäure bestimmen, unter der Voraussetzung allerdings, daß keine weiteren Bestandteile sich finden. Kennt man einerseits das Gesamtgew. der beiden SS., wie es bei der unmittelbaren Wägung nach dem Ausschütteln mit Essigester erhalten wird, und bestimmt man den Verbrauch des Gemisches an $CuSO_4$, so ergibt sich $x + 1,8 - y = a$ und $x + y = b$, worin x Gerbsäure, y Gallussäure, a die Menge Gerbsäure, welche dem verbrauchten $CuSO_4$ entspricht, bedeutet. 1,8 ist die Umrechnungszahl von Gallus- auf Gerbsäure, d. h. das Verhältnis des Verbrauches an Kupfersalzlsg. für Gallus- in Beziehung zur Gerbsäure. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 43—48. April. Abt. für allgem. Chem.) ROTH-Cöthen.

Julius Tóth, *Beitrag zur Einzelbestimmung der im Tabak vorkommenden, nicht flüchtigen Säuren.* Die früher (Chem.-Ztg. **30**. 57; C. **1906**. I. 709) in ihrer Gesamtmenge bestimmten und als Oxalsäure berechneten SS. werden nach SCHLÖSING einzeln bestimmt, indem der äth. Extrakt der SS. mit lauwarmem W. aufgenommen wird, die *Oxalsäure* in essigsaurer Lsg. gefällt wird und im Filtrat *Citronensäure* und *Äpfelsäure* getrennt werden. Für die einzelnen SS. werden folgende Grenzwerte gefunden: Oxalsäure: 0,42—2,57%; Citronensäure: 0,92—2,49%; Äpfelsäure:

1,56—7,81%; die Trennungsmethode ist aber unzuverlässig, da die Umrechnung der einzelnen Werte auf Oxalsäure und die titrimetrische Best. derselben regellose Differenzen ergeben. (Chem.-Ztg. **31.** 374. 10/4.) FRANZ.

Philip E. Browning u. **W. A. Drushel**, *Über das Arsenatverfahren für die Trennung des Magnesiums und der Alkalien.* Das Mg wird in einer deutlich aber nicht stark ammoniakalischen Lsg. mit einem Überschuß von 40—80% Ammoniumarsenat gefällt. Die Vollständigkeit der Fällung kann durch Ausfrieren oder durch Zusatz von 15—20 Volumen-% A. beschleunigt werden. Das Ammoniummagnesiumarsenat wird abfiltriert und in bekannter Weise weiterbehandelt. Das Filtrat wird in einer Platinschale nach Zusatz von 10 ccm HCl (D. 1,2) u. 10 ccm HBr (D. 1,3) zum Vertreiben des As auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; aus dem Rückstand werden die NH_4-Salze verjagt. Dann werden die Alkalisalze mit wenig W. in einen Platintiegel gebracht, in Sulfate verwandelt und als solche gewogen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23.** 293—96. April. Kent Chem. Lab. of Yale-Univ.) FRANZ.

Technische Chemie.

H. Lührig und **Blasky**, *Mangan im Grundwasser der Breslauer Wasserleitung und die Frage der Abscheidung des Mangansulfats aus demselben.* (Vgl. S. 1287.) Vff. geben zunächst eine Erklärung für das Auftreten von Mangansulfat im Grundwasser der genannten Wasserleitung und erörtern sodann die Möglichkeiten zur Entfernung des Mn aus demselben. Von den in Betracht kommenden Reinigungsverff. wird als das einfachste und beste ein Zusatz von gesättigtem Kalkwasser zu dem zuvor vom Fe befreiten W. unter Einleiten von Luft bezeichnet. (Chem.-Ztg. **31.** 255—57. 9/3. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Breslau.) DÜSTERBEHN.

Hjalmar von Feilitzen, *Das Verhalten des Stickstoffkalks bei der Lagerung.* Vf. hat die Veränderungen, welche CARLSON (S. 429) an dem nach DRP. 163320 (C. **1905.** II. 1059) hergestellten Stickstoffkalk festgestellt hat, ebenfalls beobachtet. Während einer viermonatigen Lagerung war ein Verlust von 1,18% N eingetreten. (Chem.-Ztg. **31.** 385. 13/4. Jönköping.) FRANZ.

M. Gary, *Baumörtel.* Nach einigen historischen Bemerkungen wendet sich Vf. der Frage zu, ob der Mörtel, wie er heute von den Mörtelwerken geliefert wird, den zu stellenden Bedingungen entspricht, eine Frage, die er verneint. Vf. zeigt sodann an einigen Beispielen, wie man mit geringen Mehrkosten, z. B. durch geringe Zuschläge von Portlandzement zum Kalkmörtel denselben verbessern kann. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25.** 11—23. April. [18/2*.] Vortrag in der Hauptvers. des Dtsch. Ver. für Ton-, Zement- und Kalkind.; Groß-Lichterfelde West. Abt. 2. Baumaterialprüf.) ROTH-Cöthen.

F. O. Doeltz u. **C. A. Graumann**, *Zur Frage der Flüchtigkeit der Zinkblende.* Die Vff. erhitzten einerseits eine spanische, durchsichtige Zinkblende (*A.*), die zerkleinert, getrocknet u. durch dreimaliges Erhitzen auf 600° auf konstantes Gewicht gebracht wurde, und andererseits ein zu analytischen Zwecken bestimmtes Schwefelzink (*B*). Die Verss. wurden im N-Strom bei 1000—1200° im Platinwiderstandsofen ausgeführt. Sie lieferten folgende Resultate:

	Temp.	Gewichtsabnahme	Dauer der Erhitzung in Stunden
bei *A*	1000°	0,36—0,46%	½
bei *B*	1100—1200°	4,6—100%	1—3.

Infolge Einflusses des Feuchtigkeitgehaltes des Stickstoffs stellen diese Ergebnisse nicht die wahre, sondern nur die mittelbare Verdampfung der Zinkblende dar. (Metallurgie 3. 442—43. Clausthal. Bergakademie. Sep. v. d. Vff.) BLOCH.

F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, *Zur Zerlegung und Bildung von Zinksulfat beim Rösten der Zinkblende.* Im Gegensatz zur Röstung der Zinkblende auf den Zinkhütten, wobei man nur auf ZnO hinarbeitet, sucht man bei der Röstung der blendehaltigen Bleierze wasserlösliches $ZnSO_4$ zu erzeugen, das dann mit W. aus den Bleierzen ausgelaugt wird, bevor diese verschmolzen werden. Die Vff. suchten Anhaltspunkte für die Zerlegung und B. von $ZnSO_4$ ($ZnSO_4 \rightleftharpoons ZnO + SO_3$) zu erhalten; sie stellen ihre Ergebnisse in einer Tabelle (s. Original) zusammen. Die Ausführung der Verss., zu denen Zinksulfat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ verwendet wurde, erfolgte teils in Porzellan-, teils in Platinschiffchen in Platinwiderstands-, Heraeusöfen von 20 mm lichter Rohrweite bei Temperaturen bis zu 1000°. In Übereinstimmung mit H. O. HOFMAN (Trans. Americ. Inst. Min. Engin. **35**. 811. [1905]) zeigen die Vff., daß von etwa 700° an aufwärts eine schnelle, wenn auch nicht sogleich vollständige Zerlegung des $ZnSO_4$ eintritt. Die Reaktion $ZnSO_4 = ZnO + SO_3$ ist auch noch gegen 900° als umkehrbar ($ZnO + SO_3 = ZnSO_4$) zu betrachten, wenn die SO_3-Dämpfe nicht schnell entfernt werden, und wenn die Temperatur im Röstofen vorübergehend sinkt. Vf. neigt mit H. O. HOFMAN zu der Ansicht, daß die vermeintlichen basischen Zinksulfatsalze, welche nach der bisherigen Meinung bei der Zerlegung neutralen Zinksulfats, $ZnSO_4$, zunächst entstehen sollen, weiter nichts sind, als Gemenge von ZnO und $ZnSO_4$. (Metallurgie **3**. 445—46. Clausthal. Bergakademie. Sep. v. d. Vff.) BLOCH.

Welwart, *Formalinstärke.* Die nach DRP. 179590 (S. 383) hergestellte Formaldehydstärke verliert beim Lagern unter Luftzutritt in 14 Tagen den Formaldehyd fast völlig, so daß ihr Wert wohl illusorisch ist. Die *Best. des Formaldehyds* erfolgt, indem man 0,5—1 g fein gepulverte Formalinstärke in einer Stöpselflasche in 50—100 ccm W. verteilt und mit überschüssiger frischer $KHSO_3$-Lsg. 12 Stdn. lang stehen läßt und das Disulfit mit Jod zurücktitriert. Eine gleiche Menge Disulfitlsg. wird ganz gleich behandelt und als Titersubstanz verwendet. (Chem.-Ztg. **31**. 115. 2/2. Wien.) FRANZ.

Welwart, *Cottonöl in Wollschmalzen.* Vf. hat in 2 Proben von Wollschmalzen Cottonöl nachweisen können. (Chem.-Ztg. **31**. 359. 6/4. Wien.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Herstellung säurebeständiger, nitrierter Filtertücher* (vgl. CLAESSEN, S. 1161). Baumwollgewebe beliebiger Größe lassen sich nach HERING (DRP. 72969) ohne Verringerung der Festigkeit vollständig durchnitrieren. Das nitrierte Tuch ist gegen konz. SS. und Chlorlsgg. bis 50° beständig und hat den Entflammungspunkt 170°. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 571. 5/4. [11/3.] Elberfeld.) BLOCH.

W. Windisch, *Der Minderextrakt dunkler Malze.* Die Frage, warum dunkel abgedarrtes Malz weniger Extrakt gibt als hell abgedarrtes aus demselben Grünmalz erklärt sich dadurch, daß bei der Bereitung dunklen Malzes Substanzverluste eintreten sowohl durch Atmung, als durch direkte Zerstörung von Substanz beim Röstprozeß. Außerdem spielt auch hier wieder die geringere D. dextrinreicherer Würzen aus hoch abgedarrten Malzen eine Rolle; es handelt sich also auch zum Teil wieder um eine Scheinminderausbeute. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906] 36—37.) PROSKAUER.

O. **Schönfeld**, **Dehnicke** und **Eberlein**, *Studium der Sarcinafrage.* Aus zwölf sarcinatrüben Lager- u. Weißbieren wurden Sarcinen in ungehopfter Würzegelatine, resp. Trockenhefenextraktgelatine isoliert u. auf ungehopfte Würze übertragen. Aus einem Weißbier konnten verschiedene Arten Pediokokken isoliert werden, aus den Lagerbieren immer nur je eine Art. Letztere waren schwachsäuernde, erste hauptsächlich starksäuernde. Die Isolierung nach CLAUSSENs Vorschrift mit 0,5%iger NH_4F-Lsg. gelang nur in einigen Fällen gut. Es scheinen sich Nährböden mit NH_3-Gehalt nicht dafür zu eignen, die gefährlichsten Krankheitspediokokken (Pediococcus odoris melisimilis) nachzuweisen. Als gute Nährböden erwiesen sich stets Hefewassergelatine, Biergelatine mit und ohne Stärke, ungehopfte Würze- u. Trockenhefeextraktgelatine. Vff. beschreiben das Verhalten der Pediokokken auf den Nährböden. Pediokokken, welche den typischen Sarcinageruch erzeugen, aber nur auf dem Boden der Kulturfl. (Würze, Hefenextrakt etc.) sich entwickeln, ohne selbst die Fl. zu trüben, wurden nicht beobachtet. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906] 49—51. 590—607.) PROSKAUER.

O. v. **Czadek**, *Artopan, ein neues Hilfsmittel im Bäckereibetrieb.* Das Artopan ist ein Gemenge aus Zucker mit phosphorsauren Salzen (80% Zucker, 7½% Phosphorsäure, auf Kalksalze berechnet, 3% einbasische und 17% zweibasische Kalkphosphate.) Der Wert des Artopans ist kaum höher anzuschlagen, als der einer äquivalenten Menge reinen Zuckers. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 86—87. März. K. K. landw.-bakt. u. Planzenschutzstat.) BRAHM.

C. **Schwalbe**, *Rote, schwefelhaltige Farbstoffe.* Kurze Übersicht über die Verss. zur Darst. roter Farbstoffe durch Schwefelschmelze oder Einführung von SH in Azofarbstoffe, ferner über Darst. und Eigenschaften des *Thioindigorots* von FRIEDLÄNDER. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 433—37. 15/3. [30/1.] Darmstadt.) BLOCH.

C. **Bartsch**, *Einwirkung schwacher Alkalilösungen auf chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere.* Im Anschluß an die früheren Verss. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **24**. 59; C. **1906**. II. 467) hat Vf. mehrere mit Magnesiumchlorid getränkte Pergamentpapiere 1. im ursprünglichen Zustande und 2. nach Entfernung des $MgCl_2$ durch Auswaschen mit W. mit einer 1%ig. Kaliseifenlsg. behandelt. Die chlormagnesiumhaltigen Pergamentpapiere erwiesen sich dabei sowohl in bezug auf die Reißlänge, als auch ganz besonders in bezug auf die Dehnung weit widerstandsfähiger, als die von $MgCl_2$ befreiten. Daher sind solche Pergamentpapiere für das Aufbewahren von Seifen und ähnlichen alkal. wirkenden Stoffen den gewöhnlichen vorzuziehen. Das günstige Verhalten der imprägnierten Pergamentpapiere ist wohl so zu erklären, daß sich das $MgCl_2$ mit der Seife und dem etwa vorhandenen freien Alkali zu der weniger schädlichen Magnesiumseife oder zu Magnesiumhydroxyd umsetzt. Der große Unterschied zwischen den Festigkeitswerten der Pergamentpapiere im ursprünglichen Zustande und den mit W. behandelten beruht darauf, daß die $MgCl_2$- enthaltenden Pergamentpapiere 1. ein höheres Gewicht haben, wodurch die Reißlänge geringer wird, und 2. infolge der hygroskopischen Eigenschaft des $MgCl_2$ eine größere Feuchtigkeit besitzen, wodurch die Reißlänge ebenfalls herabgedrückt wird, die Dehnung hingegen zunimmt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 26—28. April. Abt. 3. Papier- und textiltechn. Prüfg.) ROTH-Cöthen.

Làszlò Ernö, *Bemerkungen über die Benzinfabrikation.* Vf. ergänzt die Mitteilungen RAKUSINs (S. 680). (Chem.-Ztg. **31**. 356—58. 6/4.) FRANZ.

James Mc Leod, *Die Wiederverteilung des Stickstoffs bei der Kohlendestillation.* Vom Gesamtstickstoff sind im Koks 58,3%, im Teer 3,9%, im Ammoniakwasser 17,1%, im Cyanogen 1,2%, im Gas (als Differenz bestimmt) 19,5%. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß ein Teil des N in den Prodd. der Dest. vom Luftstickstoff kommt, der gelegentlich von außen in das Destillationsgefäß hineingelangt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 138—39. 28/2. [22/1*.] Glasgow.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 12m. Nr. 178763 vom 7/2. 1905. [11/12. 1906].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Erdalkalisalzen in kolloidaler oder gelatinöser Form.* Die Patentschrift stimmt im wesentlichen mit der Arbeit von NEUBERG u. NEIMANN in der Biochem. Ztschr. 1. 166—76 (C. **1906**. II. 590) überein. Die neuen Prodd. sollen in der Heilkunde und in der Technik, z. B. zu Imprägnierungen, Anwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 182627 vom 13/2. 1906. [2/4. 1907].

Chemische Fabrik von Heiden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Santalolestern.* Das durch Pat. 173240 (C. **1906**. II. 1093) geschützte Verf. zur Herst. von neutralen Estern aus Sandelöl ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Sandelöl* mit Kohlensäureestern, Phosgen oder Anhydriden, Chloriden oder Estern der einbasischen aromatischen SS. in Umsetzung bringt. Die so hergestellten Ester haben den unangenehmen Geschmack und die Reizwrkg. des Sandelholzöles und des reinen Santalols nicht mehr im Gegensatz zu dem schon bekannten Essigsäureester des Santalols. Es wurde nun gefunden, daß nur die Santalolester der niederen Fettsäuren den unangenehmen Geschmack u. die Reizwrkg. des Sandelholzöles noch besitzen, daß man dagegen das Santalol von diesen unangenehmen Nebenwrkgg. befreien kann durch Überführung in die Ester der höheren Fettsäuren, von Valeriansäure aufwärts, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Santalolstearinat*, aus *Stearinsäurechlorid* und *Santalol*, ein gelbliches Öl, geruch- u. geschmacklos; *Santalolvalerianat*, aus *Santalol* u. *Isovaleriansäurechlorid*, ein klares, helles Öl; *Santalololeinat*, aus *Santalol* und *Ölsäurechlorid*, ein helles Öl von neutraler Rk.

Kl. 12o. Nr. 182691 vom 23/4. 1904. [9/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169730 vom 6/3. 1903; vgl. C. **1906**. I. 1584.)

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.* Das Hauptpat. betrifft ein Verf. zur Darst. konzentrierter *Ameisensäure* aus *Formiaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat in konz. Ameisensäure löst und diese Lsg. direkt mit konz. Schwefelsäure zers. Verss. haben nun ergeben, daß sowohl bei der Zers. mit konz. Schwefelsäure, wie mit sauren Sulfaten die konz. Ameisensäure als Lösungsmittel durch die konz. Essigsäure ersetzt werden kann, insbesondere in den Fällen, in welchen geringere Mengen konz. Essigsäure in dem Destillat die Verwendung der konz. Ameisensäure als solche nicht beeinträchtigen. Auch nach diesem Verf. kann die Reaktionsmasse selbst, welche das zum Lösen des Formiats erforderliche Lösungsmittel mit neutralem Sulfat gemischt darstellt, stets wieder zum Lösen neuer Mengen Formiat benutzt werden, ohne daß der Zusatz weiterer Mengen konz. Essigsäure oder Ameisensäure erforderlich ist.

Kl. 12o. Nr. 182776 vom 22/12. 1903. [9/4. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 169730 vom 6/3. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 182691; vorstehend.)

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.* Nach der vorliegenden Erfindung kann die konz. Schwefelsäure mit gleicher Wrkg. durch saure Sulfate ersetzt werden, vor allem durch das Bisulfat, wodurch ein Weg zur vorteilhaften Verwendung dieses Nebenprod. der Großindustrie gegeben ist.

Kl. 12o. Nr. 182943 vom 9/11. 1904. [10/4. 1907].

Albert Hesse, Wilmersdorf bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Borneol.* Zu der entsprechenden Veröffentlichung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1127—55; C. **1906**. I. 1423, ist nachzutragen, daß es behufs Erzielung einer guten Ausbeute an *Borneol* erforderlich ist, entweder das *Pinenjodhydrat* als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Organomagnesiumverb. zu benutzen, oder bei Anwendung des *Pinenchlorhydrats* oder *-bromhydrats* durch Benutzung geeigneter Katalysatoren eine vollständige Umsetzung mit dem Magnesium herbeizuführen.

Kl. 17g. Nr. 179782 vom 28/6. 1904. [18/12. 1906].

Rudolf Mewes, Berlin, *Luftverflüssigungs- und Sauerstoffgewinnungsverfahren mit teilweiser Wiedergewinnung der aufgewandten Arbeit.* Dieses neue Verf. unterscheidet sich von ähnlichen älteren Verff. dadurch, daß zur Erhöhung des Druckabfalles hinter dem Expansionsraum im Auspuff der Expansionsmaschinen (Kolbenmaschinen, Laval- oder Parsonsturbinen o. dgl.) die Expansionsgase nicht vom Kompressor, sondern von einer besonderen Vorrichtung (Saugpumpe o. dgl.) unter Herst. eines Vakuums abgesaugt werden, um nicht k. Expansionsgase wieder in den Kompressor zurückgelangen zu lassen, sondern dieselben, nach möglichst vollständiger Ausnutzung als Kühlmittel für das Verf. selbst, nach außen auszustoßen und auf diese Weise ein sauerstoffreiches Flüssigkeitsgemisch zu erhalten. Hierzu ist von wesentlichem Nutzen, daß die expandierten Gasmengen nicht wieder in den Kreislauf zurückgeführt, sondern aus demselben nach fast vollständig erfolgtem Wärmeaustausch ausgeschieden werden.

Kl. 17g. Nr. 179950 vom 5/12. 1905. [28/12. 1906].
(Für die diesem Pat. zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 30/3. 1905 anerkannt.)

L'Air Liquide, société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Paris, *Vorrichtung zur Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen.* Diese Vorrichtung zur fraktionierten Verflüssigung von Luft besteht aus zwei Rohrsystemen, die in fl. Luft oder in fl. Sauerstoff eingetaucht sind. Das erste Rohrsystem wird mit k. Luft unter Druck gespeist, die sich teilweise verflüssigt. Das gasförmig bleibende, entweichende Gas wird sodann in dem zweiten Rohrsystem verflüssigt.

Kl. 17g. Nr. 180014 vom 22/3. 1903. [4/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 173620 vom 27/2. 1902; vgl. C. **1906**. II. 935.)

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Filiale München, München, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Sauerstoff von beliebiger Reinheit.* Das Wesentliche dieser weiteren Ausbildung des Verf. nach Patent 173620 besteht darin, daß zwecks Gewinnung des bei diesem Verf. sich trennenden Stickstoffs in möglichst sauerstofffreiem Zustande das bei der Rektifikation mit den bisher bekannten Mitteln erhaltene stickstoffreiche Gas, welches noch mindestens 7 v. H.

Sauerstoff enthält, durch eine Verlängerung der Kolonne nach oben geführt wird, wo ihm von oben her so viel reiner, *flüssiger Stickstoff* entgegenfließt, als zur Aufnahme des Sauerstoffrestes aus dem aufsteigenden Gasstrom erforderlich ist. Der hierzu erforderliche fl. Stickstoff wird natürlich im App. selbst gewonnen.

Kl. 18a. Nr. 179566 vom 11/4. 1905. [3/1. 1907].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren zur Erzeugung von Eisenschwamm aus Erzen u. dgl. unter Benutzung regenerierter heißer Gichtgase als Reduktionsmittel.* Um den Gichtgasen die zur Reduktion der Erze zu Eisenschwamm erforderliche Temperatur zu geben, werden dieselben nun zwecks ihrer Regeneration durch die Koksschicht eines Gaserzeugers geleitet, welche durch das bekannte seitweise Warmblasen einfach höher erhitzt wird, so daß sie dem zu regenerierenden Gichtgas auch die erforderliche Temperatur erteilt.

Kl. 21b. Nr. 180672 vom 6/2. 1901. [24/12. 1906].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von aus Eisen, bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler.* Bei Herst. dieser Elektroden wird als zu formierende Eisenverb. *Eisenmonosulfid* benutzt, welches bei der Formierung durch abwechselnde Oxydation und Reduktion in einem ätzalkal. Bade durch den Strom, dessen Stromrichtung periodisch geändert wird, außerhalb der sekundären Batterie entschwefelt wird. Das hierbei gebildete Schwefelalkali wird durch Diffusion aus der Elektrode entfernt, was durch das abwechselnde Oxydieren und Reduzieren unterstützt wird.

Kl. 21f. Nr. 180106 vom 29/3. 1903. [3/12. 1906].

Maschinenfabrik Bremer, Inhaber Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr, *Bogenlampe mit Fluorsalze und Strontiumverbindungen, besonders Cölestin, enthaltenden Elektroden.* Aus praktischen Gründen enthält von dem Elektrodenpaar die eine Elektrode nur oder doch vornehmlich die *Fluorsalze* und die andere Elektrode die *Strontiumverbindungen* (*Cölestin*), anstatt daß jede Elektrode das Gemisch beider Substanzen enthält.

Kl. 21f. Nr. 180452 vom 6/1. 1904. [17/12. 1906].

(Für die diesem Pat. zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der amerikan. Anm. vom 2/12. 1903 anerkannt.)

Isador Ladoff, Schenectady und **James Mac Naughton**, New-York, *Metallelektrode für elektrische Bogenlampen.* Diese Metallelektrode besteht aus einer Legierung von *Titan* mit einem anderen, eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzenden Metall, insbesondere *Eisen*, wobei die Titanmenge nicht weniger als 15% und nicht mehr als 80% der ganzen Elektrode ausmacht. Eine bemerkenswerte Zunahme der Kerzenstärke u. der Brenndauer bei gleichem Energieverbrauch soll sich bei dieser neuen Elektrode bekannten gegenüber ergeben.

Kl. 21f. Nr. 181050 vom 16/11. 1904. [31/12. 1906].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Glühkörper für elektrisches Licht.* Bei diesem aus Seele und Metallniederschlag in bekannter Art bestehenden Glühkörper wird als Seele ein gezogener Draht aus *Tantalmetall* verwandt, auf welchen das zweite Metall, etwa *Osmium-* oder auch *Wolfram- u. Molybdänmetall* in bekannter Weise, etwa durch Elektrolyse der verdampften Metallverbb. (*Wolframoxychlorid*) aufpräpariert werden. Die Vorteile, die das Tantal gewährt, sind in seinem außerordentlich hohen F. und seiner Dehnbarkeit, infolgedessen es sich leicht zu feinen Drähten ziehen läßt, begründet.

Kl. 23b. Nr. 178771 vom 26/9. 1905. [1/12. 1906].

Julius Dehnst, Halensee, *Verfahren zur Geruchsverbesserung der Destillate von Rohpetroleum.* Diese Geruchsverbesserung der Destillate von Rohpetroleum soll durch Destillation desselben über *Schwefel* erzielt werden.

Kl. 26a. Nr. 178307 vom 31/12. 1905. [14/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 153166 vom 31/12. 1901; vgl. C. **1904**. II. 801.)

Bruno Duttenhofer, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß bei Verwendung wasserhaltiger oder naßgewordener Kohle der Wasserdampf anfangs mit Rücksicht auf den durch den Wassergehalt der Kohlen selbst entstehenden Wasserdampf in entsprechend geringeren Mengen und erst nach Verdampfung des W. der Kohle in größerer Menge zugeführt wird.

Kl. 26d. Nr. 179994 vom 8/11. 1905. [4/1. 1907].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Acetylengas.* Die Abscheidung des *Phosphorwasserstoffs* aus dem rohen Acetylen durch Hindurchleiten durch starke SS., Schwefelsäure, Salzsäure etc., zeigt den Übelstand, daß nach gewisser Zeit der Phosphorwasserstoff nicht mehr zurückgehalten wird. Dies wird nun durch einen Zusatz von *Arsenik* (*arsenige S.*) zu der starken S. vermieden, welcher sich mit dem Phosphorwasserstoff zu einer unl. Verb. vereinigt. Durch Beigabe frischer Mengen Arsenik wird die ausgebrauchte S. wieder aufgefrischt.

Kl. 28a. Nr. 179610 vom 7/7. 1905. [17/12. 1906].

Sebastiano Bocciardo & Co., Genua, *Schnellgerbverfahren.* Wesentlich an Zeit, Gerbmitteln u. Arbeit soll gespart werden, wenn man die Hautblößen vor der vegetabilischen Gerbung mit neutralen, nicht gerbend wirkenden Salzen und nicht gerbend wirkenden SS. behandelt u. nach beendeter Gerbung dem Leder die Salze u. SS. durch wiederholtes Waschen mit W. entzieht. Gute Resultate sollen mit folgendem Vorbehandlungsbade erzielt werden: NaCl 22,5°/₀, Na_2SO_4 3°/₀ und HCl 1,5°/₀. Oder die Häute werden hintereinander mit 3 Bädern, von denen das erste aus Gerbstoff, NaCl, Na_2SO_4 u. HCl, das zweite aus Gerbstoff u. NaCl und das dritte nur aus Gerbstoff besteht, behandelt. Die Gerbdauer soll selbst für starke Häute nur 2—3 Tage betragen.

Kl. 29b. Nr. 179772 vom 26/8. 1905. [15/12. 1906].

Edmund Thiele und **Rudolf Linkmeyer**, Brüssel, *Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fasern.* Fasern von großer Feinheit, hohem Seidenglanz u. besonderer Weichheit sollen nun mittels des bekannten *Kupferoxydammoniakverfahrens* erzielt werden, wenn die aus Cellulosekupferoxydammoniaklsgg. mittels neutraler oder alkal. Bäder erhaltenen Fäden während der Entfernung der Kupferverbb. durch SS. u. dergl. einer gleichzeitigen starken Streckung ausgesetzt werden.

Kl. 30h. Nr. 177940 vom 20/12. 1904. [3/12. 1906].

Isidor Traube und **Richard Wolffenstein**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Eisenpräparaten.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Chinasäure imstande ist, die Fällung von *Kolloiden*, z. B. von *Eiweiß*, zu verhindern und Kolloidniederschläge zu lösen. Zur Herst. von Eisenpräparaten, welche solche Kolloide neben Eisen gel. enthalten, werden daher kolloidhaltige Stoffe und das Eisen als Ion enthaltende Eisenverbindungen mit geeigneten Mengen von *Chinasäure* oder chinasauren Verbb. oder aber durch Eisenionen fällbare Kolloide mit *chinasaurem Eisenoxyd* gemischt.

Kl. 30 h. Nr. 178902 vom 17/10. 1905. [3/12. 1906].

„Sicco", med.-chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung klarer, haltbarer, rot bleibender Hämoglobinpräparate.* Dieses *Hämoglobin*präparat wird erhalten, indem man das durch Zentrifugieren gewonnene reine, dickfl. und trübe Hämoglobin mit reinem *Glycerin* kalt behandelt und hierdurch allein klärt und haltbar macht.

Kl. 30 h. Nr. 179646 vom 22/4. 1904. [8/12. 1906].

Ferro-Phosphat-Gesellschaft Emilio Schramm & Co., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Phosphoreisenpräparates.* Dieses *Phosphoreisenpräparat* wird erhalten, indem *Phosphor* unter beschränkter Luftzufuhr verbrannt und das so gewonnene Gemisch von *Phosphorsauerstoffverbb.* mit fein verteiltem *Eisen* längere Zeit behandelt wird. Das Präparat, eine braune Fl., besitzt aromatischen Geruch und heilende Eigenschaften (*Carbolsäurebrandwunden*) und soll auch zur Abtötung von Staphylokokken, Diphtherie- und Typhusbazillen dienen.

Kl. 32 a. Nr. 179570 vom 23/2. 1906. [14/12. 1906].

W. C. Heraeus, Hanau a. M., *Verfahren zum Erschmelzen von Quarzglas aus Bergkrystall u. dgl.* Anstatt wie bisher in Iridiumgefäßen soll nunmehr der Bergkrystall in Gefäßen aus *Zirkonerde* oder *Thorerde* geschmolzen werden, wodurch die Herst. nicht verunreinigten *Quarzglases* gesichert werden soll, da sich beide Erden bei der Schmelztemperatur des Bergkrystalls nicht mit diesem verbinden.

Kl. 39 b. Nr. 179577 vom 10/6. 1904. [17/12. 1906].

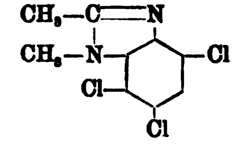
Jean Benoit Granjon, Chatonnay und **Jean François Jules Berchet**, La Grive (Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder.* Um aus mit Asphalt und Harz getränktem Faserstoff durch Zusammenpressen mittels Walzen künstliches Leder herzustellen, werden nun als Ausgangsmaterial nur die Faserstoffe schon gebunden enthaltende Pappe-, bezw. Kartonblätter und als Bindemittel ein Gemisch von nur zähflüssigen, nicht erstarrenden Substanzen, wie Asphalt, Pech, Teer und etwas Harz verwendet. Mit diesen Bindemitteln werden die Oberflächen der aufeinanderzupressenden Blätter bestrichen, worauf sie in einer Trockenkammer einer Temperatur von etwa 100° und dann zwischen erhitzten Walzen einzeln oder gemeinsam einem entsprechenden Druck ausgesetzt werden. Sollen aus solchem künstlichen Leder *Riemen* hergestellt werden, so werden vor dem Walzen zwischen die einzelnen Kartonblätter zweckmäßig Leinwand-, event. Metall- u. dgl. Bänder eingelegt.

Kl. 39 b. Nr. 179838 vom 7/2. 1905. [18/12. 1906].

Joseph Roſs Hunter, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus entfetteten und entkalkten Knochen- oder Osseinfasern. Knochen-*, bezw. *Osseinfasern* bestehen aus entfetteten und von anhaftenden Fleischteilen, sowie mittels Salzsäure von Kalk- und anderen Mineralstoffen befreiten Knochen, die nach Entfernung der S. durch Wasser- und Sodalsg. durch Zerteilen und Brechen in feine, biegsame und weiche Fasern mit rauher, faseriger oder splitteriger Oberfläche umgewandelt werden. Zur Herst. plastischer Massen aus solchen Osseinfasern werden die voneinander losgelösten rauhen Fasern durch Verweben, Verfilzen oder unter Anwendung hohen Druckes wieder miteinander vereinigt.

Kl. 39 b. Nr. 180126 vom 21/4. 1906. [15/1. 1907].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung celluloidähnlicher Massen.* Als *Campherersatz* bei der Herst. des Celluloids



sollen nun die von aromatischen o-Diaminen sich ableitenden *Amidine* verwendet werden. Genannt werden das *Methenyl-o-toluylendiamin*, F. 113—115°, das *Äthyläthenyltrichlor-o-phenylendiamin*, F. 116—117° (aus *Äthylacet-o-nitrochloranilid* durch Reduktion erhalten), und das *Methyläthenyltrichloramidin* nebenstehender Konstitution, F. 120—121°, welches durch Methylieren des Natriumsalzes von *Trichloräthenylamidin* erhalten wird.

Kl. 39b. Nr. 180208 vom 9/8. 1905. [8/1. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung celluloidartiger Massen.* Als *Camphorersatz* bei der Herst. des Celluloids soll nun das *s-Methylbenzoyltrichloranilid*, F. 96—97°, verwendet werden. Das analoge *s-Äthylbenzoyltrichloranilid* ist wegen der Höhe seines F. (127—128°) weniger geeignet (vgl. franz. Pat. 365297 und Pat. 176474, vgl. S. 142).

Kl. 40a. Nr. 179403 vom 21/5. 1904. [18/12. 1906].

Karl August Kühne, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Metallen, Metalloiden oder Legierungen derselben miteinander und mit Aluminium aus Gemengen von Aluminium mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen derjenigen Elemente, welche nach dem Aluminiumthermitverfahren von Goldschmidt in einheitlicher regulinischer Form nicht darstellbar sind.* Metalle u. Metalloide dieser Art wie *Beryllium*, *Bor*, *Cer*, *Silicium*, *Titan*, *Thorium* u. a. können nun ebenfalls nach dem *Thermitverfahren* gewonnen werden, wenn der Mischung *Chlorate* oder *Perchlorate* zugesetzt werden.

Kl. 42l. Nr. 179774 vom 10/11. 1905. [20/12. 1906].

Ulrich von Reden, Franzburg b. Gehrden b. Hannover, *Schwingende Quecksilberluftpumpe.* Das schwingende Rohr dieser *schwingenden Quecksilberluftpumpe* ist als Kreisbogen ausgebildet, um dessen Mittelpunkt der ganze App. schwingt; infolgedessen braucht das Quecksilber wenig oder garnicht gehoben zu werden, so daß die Pumpe mit geringen motorischen Kräften betrieben werden kann. Um möglichst wenig und möglichst kurze Rohre zu erhalten, ist es vorteilhaft, die Mitte des kreisförmig gebogenen Rohres mit dem zu evakuierenden Raum zu verbinden. Näheres siehe S. 921.

Kl. 48c. Nr. 179440 vom 1/2. 1905. [3/12. 1906].

Reinhard F. Wagner, Halle (Saale), *Verfahren zum Emaillieren von Eisenwaren unter Benutzung von Erdalkaliphosphaten als Mittel zur Steigerung der Feuerbeständigkeit und Herstellung einer beim Brennen beständigen Trübung des Emails.* Zur Herst. dieser *Emaillierungen* werden Mischungen von schwer schmelzbaren Gläsern, welche *Phosphate des Calciums, Strontiums oder Bariums* oder mehrere dieser Phosphate enthalten, mit leichter schmelzbaren *Borosilicatgläsern* aufgebrannt, wobei letztere als Glasflüsse und Flußmittel dienen, während die schwer schmelzbaren Phosphatgläser im Verlaufe des Brennens die Glasüberzüge zähflüssig machen und eine starke, dauerhafte Trübung bewirken. Als Borosilicatgläser werden namentlich solche mit einem beträchtlichen Gehalt an Fluoraluminium, Tonerde oder an beiden Stoffen verwendet.

Kl. 53h. Nr. 179186 vom 1/12. 1904. [15/12. 1906].

Karl Mann, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von Buttersatzpräparaten.* Zur Herst. dieses *Butterersatzes* werden die üblichen *Milch-Fettgemische* durch Zusatz von *Kefirferment* oder ähnlich wirkenden Pilzgemengen oder Fermentativstoffen in Gärung

versetzt. Nach der Gärung befreit man das Fett möglichst vollständig von der vergorenen Milch, wäscht gut aus, befreit von W. und knetet das so erhaltene Butterfett event. unter Zusatz von Salz gut durch. Der so erhaltene Buttersatz besitzt reinen Buttergeschmack, bräunt beim Braten und entwickelt dabei auch den für die Naturbutter charakteristischen Geruch. Um den Buttergeschmack noch zu variieren, bezw. zu erhöhen, können dem zu vergärenden Gemenge auch Säfte von Wiesengräsern und -kräutern, ebenso *Lecithin* und lecithinhaltige Substanzen zugefügt werden.

Kl. 53k. Nr. 179909 vom 14/1. 1904. [28/12. 1906].
Georg Entholt, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Nährmitteln aus Mehl und Milch.* Das Mehl wird, im Bedarfsfalle wiederholt, mit so viel *Milch* oder ähnlichen Nährflüssigkeiten als es, ohne die pulverige Beschaffenheit zu verlieren, aufnehmen kann, angefeuchtet und sodann getrocknet.

Kl. 55b. Nr. 180168 vom 6/12. 1905. [10/1. 1907].
Einar Morterud, Christiania, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Gas und Wärme bei der Sulfitcellulosefabrikation.* Nach diesem Verf. wird die benutzte Lauge (event. zusammen mit Stoff) unter vermindertem Druck dadurch zum Abgeben von Gas (SO_2) und überschüssiger Wärme gebracht, daß man sie durch einen luftdicht abgeschlossenen Raum leitet, worauf der Dampf kondensiert wird, um zur Absorption oder auf andere Weise verwertbares, abgekühltes Gas (SO_2) zu erhalten. Dabei kann die Kondensation des Dampfes durch unmittelbare Berührung mit einer abgemessenen Wassermenge erfolgen, welche wiederholt benutzt wird, so daß der durch die Absorption verursachte Gasverlust auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird.

Kl. 57b. Nr. 179490 vom 12/2. 1905. [12/12. 1906].
Bela Szilárd u. Marcell Pásztor, Budapest, *Zusatzmittel für alkalische Entwickler, um mit diesen Entwicklungen bei vollem Tageslicht ausführen zu können.* Das Zusatzmittel besteht aus *Chloroxydiphenylchinoxalin*, *Phenolphthalein*, *Alkohol* und *Glycerin.* Die Mischung ist farblos und wird durch alkal. Entwickler stark rot gefärbt.

Kl. 57b. Nr. 179692 vom 23/4. 1904. [15/12. 1906].
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Entwicklung des photographischen Bildes unter gleichzeitiger Härtung der Gelatineschicht.* Dieses Verf. zum Entwickeln des photographischen Bildes unter gleichzeitiger Härtung der Gelatineschicht besteht darin, daß man zum Entwickeln Lsgg. verwendet, die mit *Chromiverbindungen*, wie *Chromchlorid*, *Chromnitrat* oder *Chromalaun* und solchen Entwicklungssubstanzen bereitet sind, die bereits mit Natriumsulfit allein das photographische Bild entwickeln.

Kl. 78c. Nr. 179634 vom 24/6. 1903. [18/12. 1906].
International smokeless powder and chemical company, Philadelphia (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen Pulvers von bestimmtem Stickstoffgehalt.* Das Verf. zur Darst. eines rauchlosen Pulvers von bestimmtem Stickstoffgehalt besteht darin, daß man verschiedene hoch nitrierte Cellulose von verschiedener Löslichkeit einzeln in dem jeweils für sie passenden Lösungsmittel löst, die Lsgg. miteinander vermischt und dann in Pulverform überführt.

Kl. 78c. Nr. 179789 vom 18/11. 1904. [18/12. 1906].
Conrad Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von schwer gefrierbaren und ungefrierbaren Nitroglycerinsprengstoffen.* Zur Erzielung schwer gefrierbarer u.

ungefrierbarer *Nitroglycerinsprengstoffe*, welche gleichzeitig gegen Stoß u. Schlag unempfindlicher sind als die gewöhnlichen Nitroglycerinsprengstoffe, dient ein Zusatz von *Nitroderivaten der Glykole* zu diesen Sprengstoffen.

Kl. 82a. Nr. 179985 vom 10/12. 1903. [19/12. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 124509 vom 4/4. 1900; vgl. früheres Zus.-Pat. 179086; C. 1906. II. 1741.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß der negativen Elektrode Wärme zugeführt wird, wodurch die kataphoretische Wrkg. des Stromes wesentlich unterstützt wird.

Kl. 89c. Nr. 179635 vom 5/1. 1906. [15/12. 1906].

Carl Steffen, Wien, *Verfahrung zur Gewinnung reiner konzentrierter Rübenrohrsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände.* Das Verf. nach Pat. 149593, Anspr. 4 (vgl. C. **1904**. I. 1187) läßt sich nun auch auf *ganze* (*unzerkleinerte*) *Rüben* in der Weise übertragen, daß sie während der Zerkleinerung der Einw. der entsprechend großen Mengen eines auf Temperaturen von 60—100° erhitzten Rübenrohsaftes unterworfen werden, wobei das Material die angestrebte Temperatur in plötzlichem Wärmeübertragungsvorgange infolge Freilegung der Schnittfläche annimmt. In gleicher Weise lassen sich aber auch bereits vorgepreßte Rübenteile der Einw. einer solchen Wärmesaftbehandlung unterziehen.

Bibliographie.

Konwiczka, H., Der praktische Chemiker. Chemie für jedermann. Unterrichtsbriefe zum Selbstunterricht in der Experimentalchemie. (14 Lieferungen.) Leipzig 1907. gr. 8. mit 118 Figuren. — Liefg. 1: SS. 1—48. Jede Liefg. Mark 0,60.

Köthner, P., Aus der Chemie des Ungreifbaren. Ein Blick in die Werkstätten moderner Forschung. Osterwieck 1907. 8. 145 SS. mit 8 Tafeln u 8 Figuren. Kart. Mark 2.

Krätzer, H., Wasserglas und Infusorienerde, deren Natur und Bedeutung für Industrie, Technik und Gewerbe. 2. Auflage, neubearbeitet von L. E. Andés. Wien 1907. gr. 8. 215 SS. mit 36 Fig. Mark 3.

Ladenburg, A., Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart. 4., vermehrte Auflage. Braunschweig 1907. gr. 8. XIV und 417 SS. Mark 12. Gebunden Mark 13,50.

Muir, M. M. P., History of Chemical Theorems and Laws. New-York 1907. roy 8. XX and 555 pg. cloth. Mark 18.

Norman, G. M., Systematic practical Organic Chemistry. London 1907. 8. 105 pg. Mark 2.

Petit, G., Cérusé et le Blanc de Zinc. Paris 1907. 8. 134 pg. Mark 2,20.

Pfaundler, L., Die Physik des täglichen Lebens, gemeinverständlich dargestellt. 2. Auflage. Stuttgart 1907. gr. 8. mit Figuren. geb. Mark 5.

Poincaré, L., The Evolution of modern Physics. London 1907. 8. cloth. Mark 5,50.

Van Leent, F. K., Analyse der vornaamste Vette Lichamen. Amsterdam 1907. 8. 235 pg. Mark 12.

Schluß der Redaktion: den 22. April 1907.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,

Gegründet 1864. **Darmstadt.** Gegründet 1864.

Trocken - Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngerfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jederz. im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt. [153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

Wasserkraft.

Zur Gründung einer

Fabriks-Filiale in Österreich

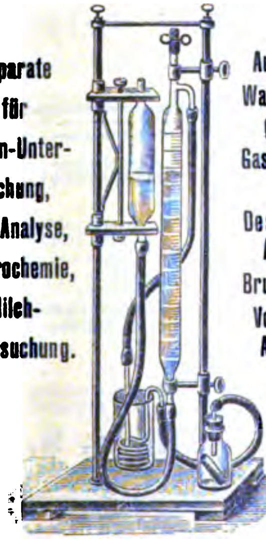
ist eine **konstante, fast kostenlose** Wasserkraft, ca. 18 HP mit zwei Gebäuden, Stallung und ca. 1 Hektar Grund, an einer bayerischen Einbruchstation in Österreich gelegen, sehr preiswert **zu verkaufen.** Anfragen unter **M. T 9978** an **Rudolf Mosse, München** erbeten. [179]

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Luhme & Co., Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.

Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,

Arnstadt i. Th. [134]

---

[154]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

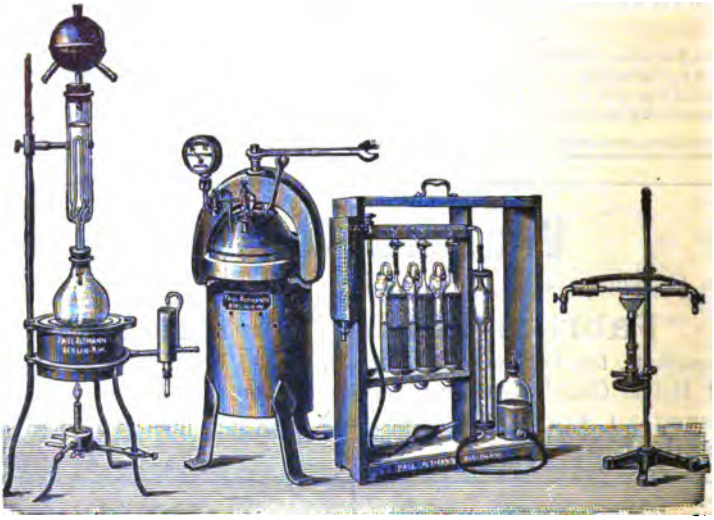
79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

„Chemisches Zentralblatt"

komplette Serien sowie einzelne Bände **sucht stets zu kaufen**

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen. Anfragen werden prompt beantwortet. [159]

Maschinen und Apparate für die chemische Grossindustrie

insbesondere:

Dampfmaschinen Dampfüberhitzer Dampfkessel Destillierblasen Duplexpumpen Eisenguss aller Art	Eis- u. Kühlmaschinen Extraktions-Apparate Filterpressen Gas-Kompress u. -Verflüssigungspumpen Hydraulische Pressen Hydraul. Pumpwerke	Kesselschmiede-Arbeiten Kompressoren Luftpumpen Membranpumpen Pumpen aller Art Rührwerksapparate	Vakuum-Apparate Vakuum-Trockenschränke u.-Trockenapparate Vorwärmer Wasserreinigungen Wasserhaltungen usw.

sowie

Einrichtung kompletter Fabriken

liefern seit 38 Jahren als Spezialität in erfahrungsgemäß nur vorzüglicher und solider Konstruktion sowie durchaus sachgemäßer u. zweckentsprech. Ausführung unter Verwendung der besten Rohmaterialien

Wegelin & Hübner, Akt.-Ges., Halle a. S.

Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kesselschmiede. [141]

Hierzu eine Beilage der Chem. Fabrik **Dr. G. P. Drossbach & Co., Freiberg i. Sa.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Sci C

Nr. 20.
S. 1477—1520.

1907. Bd. I.
15. Mai.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. O. Brill in London. — Prof. Dr. M. Dittrich in Heidelberg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. A. Franz in Pankow b. Berlin. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Westman (G. M.), Elektr. und chem. Energie 1477.
Wallerant (F.), Schraubenförmige Einwicklung krystallisierter Körper 1477.
Renard (Th.) u. Guye (Ph. A.), Messung von Oberflächenspannungen 1478.
Timmermans (J.), Kritische Zustände 1478.
Schmidt (G. C.) u. Hechler (W.), Elektr. Leitfäh. von Salzdämpfen 1479.
Gallarotti (A.), Ionisation und Temperatur der Gase 1479.
Becquerel (H.), Phosphorescenz 1479.
Scheel (K.), Ausdehnung fester Körper bei der Temperatur der fl. Luft 1480. — Best. d. Brechungsexponenten v. Gasen b. Zimmertemp. und der Temp. der fl. Luft 1480.
Patterson (Th. St.) u. Mc Millan (A.), Einfl. von Lösungsmitteln auf die Drehung 1480.
von Baeyer (O.), Struktur feinster Spektrallinien 1481.
Koenigsberger (J.), Wärme- u. Elektrizitätsleitung 1481.
Battelli (A.), Spez. Wärmen der Fl., welche bei tiefer Temp. erstarren 1481.

Anorganische Chemie.

Olszewski (K.), Inversionstemperatur der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Luft u. N 1482.
Meyer (J.) u. Eggeling (H.), Thiosulfate 1482.
Briner (E.) und Mettler (E.), B. von NH_3 durch den elektr. Funken 1484.
de Lury (R. E.), Geschwind. der Oxydation von arseniger Säure durch Chromsäure 1484. — Induktion der Rk. zwischen Chromsäure und NJ durch arsenige Säure 1484.
Miller (W. L.), Mechanismus induzierter Rkk. 1485.
Colson (A.), Ionisation der Chromsulfate 1485.
Heyn (E.), Elektromotor. Kraft von Fe; Einfl. von okkludiertem H 1486.
Müller (E.), Passives Cu; anodisches Verh. von Cu in NaOH 1486.
von Bolton (W.), Niob 1487.

Organische Chemie.

Henry (L.), Dehydratation des Dimethylisopropylcarbinols 1487.
Fanto (R.) u. Stritar (M. J.), Verseifungsprozeß 1488.
Schmidt (O.), Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden 1488.
Blaise (E. E.) u. Maire (M.), β-Chloräthyl- und Vinylketone 1488.
Houben (J.) u. Pohl (H.), Geschwefelte Essigsäure 1489.
Schwalbe (C. G.), Reduktionsvermögen v. Cellulosearten 1490.
Holmberg (B.), Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphat. Alkoholsäuren 1490.
Lemoult (P.), Verbrennungs- und Bildungswärmen von Aminen 1492.
Wahl (A.), Azokörper aus Benzoylessigsäureäthylester 1492.
Meyer (H.), Verkettung aromatischer Aminosäuren 1493.
Smiles (S.) u. Hilditch (Th. P.), Campher-β-sulfinsäure und Camphorylsulfoniumbasen 1495.
Weimann (Ch.), Camphoformylessig- und -α-propionsäure 1496.
Willstätter (R.) und Parnas (J.), 2,6-Naphthochinon 1496.
Willstätter (R.) u. Veraguth (H.), Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyazoverbb. 1498.
Merunowicz (J.) u. Zaleski (J.), Redukt. der Derivate des Blutfarbstoffes mittels Zn und HCl 1499.
Angeli (A.) u. Marchetti (G.), Oxypyrrole 1499.
von Walther (R.), Einw. von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe 1500.
von Walther (R.) u. Greifenhagen (H.), Einw. von Bromacetophenon auf Senföle und Thiourethane 1501.
Grandmougin (E.) u. Bodmer (E.), Kondens. von Gallocyaninfarbstoffen m. Aminoverbb. 1502.
Skraup (Zd. H.) u. Kaas (K.), Einw. von HNO_3 auf Ovalbumin 1503.

Physiologische Chemie.

Neumann (O.), Eiweißgehalt der Gerste, Malzausbeute u. Extraktgehalt d. Malzes 1503.
Bourquelot (E.) u. Hérissey (H.), Bakankosin 1504.
Raciborski (M.), Assimilation der N-Verbb. durch Pilze 1504.
Abderhalden (E.), Gigon (A.) u. Strauß (E.), Vorrat an Aminosäuren b. Tierarten 1504.
Abderhalden (E.), Cystin i. Harnsteinen 1505.
Inagaki (C.), Veränderungen des Blutes nach Blutverlusten u. bei der Neubildung 1505.
Pons (Ch.), Ausscheidung der Chondroitinschwefelsäure 1506.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Schönfeld, Hefeauftrieb u. Obergärung 1506.
Wiesner (R.), Wrkg. des Sonnenlichtes auf pathogene Bakterien 1506.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gaubert (P.), Künstl. Färbung von Mineralien 1508.
Cornu (F.), Saure u. alkal. Rk. v. Mineralien 1508. — Glimmerzeolithgruppe 1509.
Duparc (L.) und Pearce (F.), Tschernyschewit 1509.
Miller (W. G.), Lagerstätten von Silber und Kobaltnickelarseniden 1509.
Tertsch (H.), Vesuvaschenfall 1509.
Gréhant (N.), Nachweis und Best. des Methans 1510.
Fries (J. A.), Bombencalorimeter 1510.
François (M.), Trennung von NH_3 und Monomethylamin 1511.
Schaefer (G. F.), Vork. von Arsenik im Organismus 1511.
Morozewicz (J.), Trennung des K vom Na als Chloroplatinate 1512.
Klut, Nachweis von Fe im W. 1512.
Vortmann (G.), Elektrolyt. Best. des Pb 1512.
Buttenberg (P.), Unters. des Himbeersaftes und Himbeersirups 1513.
Robin (L.), Nachweis der Fälschung von Schweinefett durch Cocosfett 1513.
Hanow, Extraktbest. im Malz 1514.
Stockhausen (F.), Hefenanalyse 1514.
Repiton (F.), Lithoponeanalyse 1514.

Patente.

Kruis (K.) und Binghoffer (F.), Preßhefe aus Rüben- und Kartoffelrückständen 1515*.
Deutsche Malzfabrik, G.m.b.H., Alkoholfreies Bier von normalem Biergeschmack 1515*.
Caspar (Ch. H.) und Fitzgerald (J. P.), Maischverf. 1515*.
Linzel (H.) und Bischoff (C.), Herst eines alkoholfreien Getränkes aus vergorener Fl. mittels Vakuums 1515*.
Kleinewefers (J.) Söhne, Mercerisieren von Baumwolle in losem Zustande 1516*.
Wild (Ch. E.), Anilinschwarzfärben 1516*.
Erban (F.), Chlor- und bleichechte Indanthrenfärbungen 1516*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unl. β-Naphtholazofarbstoffen 1516*.
Cassella (L.) & Co., Leicht ätzbares Naphthylaminbordeaux 1516*.
Luedicke (H.), Herst. von Torfbriketts unter Benutzung der natürl. bituminösen Stoffe 1517*.
Maschinenfabrik F. H. Meyer, Verdampfung von Fll. 1517*.
Besemfelder (E.) und Schuler (W.), App. zur Erzielung klarer Extrakte 1517*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Trennung und Entwässerung von Stoffen mit Hilfe der Elektrosmose 1517*.
Winkelblech (K.), Abscheidung von in wss. Fll. gelösten Kolloidstoffen 1518*.
Guertler (W. E.), Umwandlung schwer krystallisierbarer Verbb. in krystallisierte 1518*.

Société anonyme d'électricité et d'automobiles Mors, Vorrichtung zur Behandlung v. Gasen m. elektr. Entladungen 1518*.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Behandlung von Gasen mit dem elektr. Lichtbogen 1519*.

Schaar (R.), Vorrichtung zur elektrolyt. Erzeug. von Gasen 1519*.

Kother (R.), Elektrolyt. App. zur Erzeug. von Bleichlauge 1520*.

Serpek (O.), Darst. von Al-N-Verbb. 1520*.

Namenregister.

Abderhalden, E. 1504. 1505.
Angeli, A. 1499.
von Baeyer, O. 1481.
Battelli, A. 1481.
Becquerel, H. 1479.
Besemfelder, E. 1517.
Bischoff, C. 1515.
Blaise, E. E. 1488.
Bodmer, E. 1502.
von Bolton, W. 1487.
Bourquelot, E. 1504.
Briner, E. 1484.
Buttenberg, P. 1513.
Caspar, Ch. H. 1515.
Cassella, L. & Co. 1516.
Colson, A. 1485.
Cornu, F. 1508. 1409.
Deutsche Malzfabrik 1515.
Duparc, L. 1509.
Eggeling, H. 1482.
Erban, F. 1516.
Fanto, R. 1488.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1516. 1517.
Fitzgerald, J. P. 1515.
François, M. 1511.
Fries, J. A. 1510.
Gallarotti, A. 1479.
Gaubert, P. 1508.
Gigon, A. 1504.
Grandmougin, E. 1502.
Gréhant, N. 1510.
Greifenhagen, H. 1501.
Guertler, W. E. 1518.
Guye, Ph. A. 1478.
Hanow 1514.
Hechler, W. 1479.
Henry, L. 1487.
Hérissey, H. 1504.
Heyn, E. 1486.
Hilditch, Th. P. 1495.
Holmberg, B. 1490.
Houben, J. 1489.
Inagaki, C. 1505.
Kaas, K. 1503.
Kleinewefers, J. Söhne 1516.
Klut 1512.
Koenigsberger, J. 1481.
Kother, R. 1520.
Kruis, K. 1515.
Lemoult, P. 1492.
Linzel, H. 1515.
Luedicke, H. 1517.
de Lury, R. E. 1484.
Mc Millan, A. 1480.
Maire, M. 1488.
Marchetti, G. 1499.
Maschinenfabrik F. H. Meyer 1517.
Merunowicz, J. 1499.
Mettler, L. 1484.
Meyer, H. 1493.
Meyer, J. 1483.
Miller, W. G. 1509.
Miller, W. L. 1485.
Morozewicz, J. 1512.
Müller, E. 1486.
Neumann, O. 1503.
Olszewski, K. 1482.
Parnas, J. 1496.
Patterson, Th. St. 1480.
Pearce, F. 1509.
Pohl, H. 1489.
Pons, Ch. 1506.
Racíborski, M. 1504.
Renard, Th. 1478.
Repiton, F. 1514.
Ringhoffer, F. 1515.
Robin, L. 1513.
Salpetersäure-Industr.-Gesellschaft 1519.
Schaar, R. 1519.
Schaefer, G. F. 1511.
Scheel, K. 1480.
Schmidt, G. C. 1479.
Schmidt, O. 1488.
Schönfeld 1506.
Schuler, W. 1517.
Schwalbe, C. G. 1490.
Serpek, O. 1520.
Skraup, Zd. H. 1503.
Smiles, S. 1495.
Soc. anonyme d'électricité et d'automobiles Mors 1518.
Stockhausen, F. 1514.
Strauß, E. 1504.
Stritar, M. J. 1488.
Tertsch, H. 1509.
Timmermans, J. 1478.
Veraguth, H. 1498.
Vortmann, G. 1512.
Wahl, A. 1492.
Wallerant, F. 1477.
von Walther, R. 1500. 1501.
Weimann, Ch. 1496.
Westmann, G. M. 1477.
Wiesner, R. 1506.
Wild, Ch. E. 1516.
Willstätter, R. 1496. 1498.
Winkelblech, K. 1518.
Zaleski, J. 1499.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 2. Mai 1907.

12 i. W. 26129. **Sauerstoff**, Verfahren zur Entwicklung von —, z. B. für den Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen für Unterseeboote und Torpedos. Paul Winand, Cöln. 3/8. 1906.

12 k. P. 18872. **Ammoniaksalze**, Sättigungskasten zur Darstellung von —. Julius Pizák, Prag. 4/9. 1906.

12 o. C. 14531. **Aluminiumacetat**, Verfahren zur Darstellung von unlöslichem basischen —. Chemische Werke Fritz Friedlaender, G. m. b. H., Berlin. 17/4. 1906.

12 o. L. 22155. **Dimenthyldimetylenäther**, Verfahren zur Darstellung von —. K. A. Lingner, Dresden. 5/2. 1906.

12 q. B. 41923. **Natriumarylimide**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hans Belart, Huddersfield, Engl. 12/1. 1906.

Klasse:

12 q. M. 29102. **p-Aminobenzoesäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 5/2. 1906.

17 g. M. 30269. **Schwer flüssige Gase**, Verfahren zur Abscheidung — aus Gemischen mit leichter verflüssigbaren Gasen —. Rudolf Mewes, Berlin. 28/7. 1906.

21 b. D. 16525. **Eisen-Nickeloxydsammler**, Elektrode für alkalische —. Alfred Dinin und M. Ulrich Schoop, Puteaux, Frankr. 7/12. 1905.

22 e. F. 22726. **Farbstoffe der Chinolingruppe**, Verfahren zur Darstellung von blauen —; Zus. z. Pat. 172118. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/12. 1906.

22 e. K. 31168. **Farbstoffe**, Verfahren zur Herstellung roter —. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. 17/1. 1906.

Klasse:

22 f. V. 6589. **Leuchtmassen**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. L. Vanino, München und Dr. R. Lambrecht, Wien. 27/4. 1906.

23 b. B. 43692. **Braunkohlenbitumen**, Verfahren zum Reinigen von —. Edgar von Boyen, Altona-Ottensen. 28/7. 1906.

29 b. F. 19858. **Cellulose**, Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von — in Kupferoxydammoniak; Zus. z. Anm. F. 19289. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/9. 1904.

30 h. K. 32773. **Fettartige Substanz**, Verfahren zur Gewinnung einer — aus den Bakterienleibern der Streptothrix leproides. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. 29/8. 1906.

30 h. K. 32941. **Fettartige Substanz**, Verfahren zur Gewinnung einer neuen, therapeutisch wirksamen —; Zus. z. Anm. K. 32773. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. 29/8. 1906.

30 h. R. 23748. **Tonerdelösungen**, Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter —. Dr. Rudolf Reiß, Charlottenburg. 19/12. 1906.

30 i. R. 22782. **Luft**, Verfahren zum Reinigen von — mittels Überleiten über Alkalisuperoxyd. The Roeßler & Haßlacher Chemical Company, New York. 17/5. 1906.

39 b. L. 22678. **Hornartige Substanzen**, Verfahren zur Herstellung —; Zus. z. Pat. 152111. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 26/5. 1906.

40 a. G. 21729. **Arsenide und Antimonide**, Verfahren zum Abrösten von mit Zuschlägen gemischten — oder Arsen bzw. Antimon enthaltenden Hüttenerzeugnissen. Dr. C. Guillemain, Mamfe, Ossidinge, Kamerun. 9/11. 1906.

53 g. F. 21950. **Eiweißstoffe des Blutes**, Verfahren zur Koagulation der — mittels Dampfs besonders zwecks Herstellung von Futtermitteln. Alfred Feldheim, Hannover. 30/6. 1906.

85 c. G. 23014. **Abwässer**, Verfahren zur Klärung von — unter gleichzeitiger Fettgewinnung. Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H., Berlin. 7/5. 1906.

6. Mai 1907.

8 m. E. 11563. **Chromleder**, Verfahren zum Schwarzfärben von —. Dr. Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M. 10/3. 1906.

12 e. Sch. 23965. **Hochofen- und andere Gase**, Vorrichtung zum Reinigen von —; Zus. z. Pat. 174176. Louis Schwarz & Co., Dortmund. 21/6. 1905.

12 i. N. 8211. **Stickstoffsauerstoffverbindungen**, Vorrichtung zur Erzeugung von — aus Ammoniak und Luft. Nordyke & Marmon Company, Indianapolis, V. St. A. 15/1. 1906.

Klasse:

12 i. P. 17493. **Siliciummonoxyd**, Verfahren zur Herstellung von — durch unvollständige Reduktion von Siliciumoxyd Henry Noel Potter, New York. 25/7. 1905.

12 n. B. 44689. **Oxydation von Metallen**, Verfahren und Vorrichtung zur — durch Verbrennung eines aus einem Gemisch von Metallpulver und Luft bestehenden Strahles. Camille Leon Charles Bertou, Paris. 28/11. 1906.

12 o. N. 7804. **Formiate**. Verfahren zur Herstellung von — durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkali- oder Erdalkalihydroxyd bei mehr als einer Atmosphäre Überdruck. Nitritfabrik, A.-G., Köpenick b. Berlin. 15/4. 1905.

12 q. E. 11040. **Aminoalkohole**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 169746. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 2/3. 1905.

12 q. F. 21597. **Alkyläther der aromatischen Reihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/4. 1906.

17 g. P. 16063. **Stickstoff**. Vorrichtung zum Trennen des — vom Sauerstoff in atmosphärischer Luft oder in anderen Gasgemischen. Dr. Raoul Pierre Pictet, Deutsch-Wilmersdorf b. Berlin. 5/5. 1904.

21 f. B. 44924. **Pechblende**, Verfahren zur Herstellung von Glühfäden elektrischer Lampen aus —. August Bourdos u. Robert Rothschild, London. 17/12. 1906.

22 a. A. 12195. **o-Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 15/7. 1905.

22 a. F. 21858. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines roten —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/6. 1906.

22 h. C. 14828. **Lacke**, Verfahren zur Herstellung von —. Consortium f. elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 25/7. 1906.

39 b. P. 17884. **Kautschukabfälle**, Verfahren zum Entfernen von Gewebefasern aus zu regenerierenden — mit Hilfe von Alkali. Ludwig Thorwald Petersen, Akron, V. St. A. 8/11. 1901.

42 l. L. 23644. **Vorrichtung zum Halten von Schmelztiegeln** oder dergl. zum Glühen, Schmelzen oder Kochen. Adolf Lettermann, Wiesbaden. 24/12. 1906.

78 c. C. 14213. **Nitrocellulosepulver**, Verfahren zur Herstellung von gelatinösen —; Zus. z. Anm. C. 11380. Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 22/12. 1905.

78 c. V. 6275. **Nitrocellulose**, Verfahren zur Zerkleinerung von —. Adolf Voigt, Schönebeck a. E. 15/11. 1905.

Anzeigen

für das „**Chemische Centralblatt**“ sowie für die „**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 20. 15. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustaf M. Westman, *Elektrische und chemische Energie.* Der Vf. kommt auf einem spekulativem Wege, der im Referat nicht kurz wiederzugeben ist, zu dem Resultate, daß alle elektrische und chemische Energie auf der Zentrifugalkraft der Korpuskeln beruht. Wärmeentw. ist die Folge der Umwandlung einer Anziehungskraft in Zentrifugalkraft. Bei den exothermen Rkk. tritt eine Kompression ein; daher kann die Energie eines Elementes definiert werden als die Wärme, die entwickelt wird, wenn ein Element bei seinem Kp. auf die Hälfte seines Volumens reduziert wird. Beim Kp. ist das Prod. von Energie und spezifischer Wärme für alle Elemente eine Konstante. Dieser Schluß ist allerdings mangels geeigneter Daten noch nicht experimentell verifiziert. Nur für Hg sind die betr. Zahlen bekannt, und aus diesen kann man dann die spezifische Wärme aller Elemente aus ihrem Kp. berechnen. Diese Zahlen werden ebenso wie eine Anzahl anderer für Elemente und Verbb. charakteristische Größen in Tabellen mitgeteilt. (Journ. Franklin Inst. **163**. 185—200. März. [24/1*.].) SACKUR.

Fred. Wallerant, *Schraubenförmige Einwicklung krystallisierter Körper.* Aus den S. 88 u. 460 behandelten Beobachtungen werden folgende Schlußfolgerungen gezogen: Sämtliche schraubenförmig eingewickelte Krystalle sind unbeständig, indem sie sich nach einiger Zeit oder bei gelindem Erhitzen infolge Ausschwitzens eines Teiles des gelösten Körpers in Gestalt winziger Krystalle trüben. Die eingewickelte Substanz nimmt als übersättigte Lsg. eine durch seine Natur, krystallinische Struktur und Orientierung bestimmte Menge eines aktiven Körpers auf. Die Tatsache, daß durch die Einwicklung keine Veränderung der Eigenschaften, namentlich des optischen Verhaltens eintritt, spricht dafür, daß einfache Auflösung und nicht B. isomorpher Gemische stattfindet. Die Einwicklung ist eine Folge der Disymmetrie, welche die erste Ursache des Drehungsvermögens ist, obwohl das Zeichen des aktiven Körpers nicht allein für die Richtung der Rotation maßgebend ist, sondern auch gewisse Eigentümlichkeiten der molekularen oder krystallinischen Struktur. Nun vermögen auch Substanzen, deren Lsg. inaktiv ist, in Gestalt von festen Lsgg. anderen Körpern das Drehungsvermögen zu verleihen. Dies beruht darauf, daß derartige inaktive Körper meriedrische krystallinische Gestalten besitzen, die denen aktiver Krystalle analog sind. Man muß sich die Faser, längs deren sich die optische Orientierung fortwährend ändert, aus winzigen krystallinischen Partikeln zusammengesetzt denken, deren Anordnung nicht wie im Raumgitter parallel, sondern schraubenförmig ist, indem sich eine Partikel in einer bestimmten Richtung zu den andern um einen sehr kleinen Winkel dreht. Die schraubenförmige Anordnung ist also in letzter Instanz der netzförmigen gleichwertig, sie präsentiert sich zu den Krystallkörpern und den anisotropen Tropfen LEHMANNs als dritte Art von anisotropen Bauwerken, deren Eigenart in dem Titel „Einwicklung krystalli-

sierter Körper" eigentlich nicht zum Ausdruck kommt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 43—60. 14/2.) HAZARD.

Th. Renard u. Ph. A. Guye, *Messungen von Oberflächenspannungen in freier Luft.* Die Messung von Oberflächenspannungen ist trotz ihrer großen Wichtigkeit bisher im Laboratorium nicht oft ausgeführt worden, weil die bisherigen Methoden einen großen Aufwand experimenteller Hilfsmittel erfordern. Die Vff. stellen es sich daher zur Aufgabe, eine einfache Methode auszuarbeiten. Zunächst war zu entscheiden, ob man im Vakuum und an der freien Luft identische Werte erhält, was schon SCHIFF (Gaz. chim. ital. 91. 368. 1884) behauptet hatte. Zu diesem Zweck wurden nach der Methode von RAMSAY u. SHIELDS die Steighöhen einer Anzahl von Fll. bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 433; C. 93. II. 708). Mit Hilfe der Siedefl. Aceton (Kp. 55°), Toluol (Kp. 109°), Cymol (Kp. 165°) und Chinolin (Kp. 230°) konnten alle möglichen Temperaturen von Zimmertemperatur bis 250° angewendet werden. Zuerst wurde im Vakuum gemessen und dann der App. der eintretenden Luft geöffnet. Die Verss. wurden an *m-Xylol, m-Kresol, Propionitril, Butyronitril, Anilin* ausgeführt und ergaben Übereinstimmung bis mit etwa $^1/_2$%.

Nachdem also die Unschädlichkeit des Luftzutrittes bewiesen war, wird nach der folgenden einfachen Methode gearbeitet: Ein 2 ccm weites Reagensrohr wird durch einen Stopfen mit 3 Öffnungen verschlossen. Durch die eine geht ein Thermometer, durch die zweite ein kurzes offenes Glasrohr, durch die dritte ein Glasstab, an dessen unterem Ende die Capillare eingeschmolzen ist. Diese letztere trägt kurz unterhalb der Anschmelzstelle eine kleine Öffnung zur Kommunikation mit der Luft. Das ganze Rohr wird in das Temperaturbad (Dampf) gesetzt und die Steighöhe mit dem Kathetometer abgelesen. Auf diese Weise wurden die Oberflächenspannungen folgender Stoffe bei verschiedenen Temperaturen gemessen: *Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Anisol, Acetonitril, Propionitril, Dimethylanilin, Isobutylalkohol, Äthylacetat, Amylacetat, Methylisobutyrat, Äthylcaproylmalonat, Methylpropylketoxim, Tetrachlorkohlenstoff, m-Xylol, Mesitylen, o-Kresol, m-Kresol, Phenetol, Butyronitril, Benzonitril, Anilin, Pyridin, Chinolin, Äthylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Methylpropylketon.* Alle Stoffe wurden vorher sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft. Bei den ersten 14 Fll. stimmen die Resultate vorzüglich mit denen überein, die frühere Forscher im Vakuum erhalten haben. Die bei den anderen gefundenen Abweichungen können ebensogut durch Verunreinigungen der früher benutzten Präparate, wie von Fehlern der Methode herrühren. Die nach der Methode von RAMSAY u. SHIELDS berechneten Assoziationsfaktoren K stimmen durchweg mit den früheren im Vakuum ausgeführte Messungen überein. Die einfache und bequeme Methode ist daher stets als zuverlässig zu empfehlen. Ihre Beschränkung liegt nur darin, daß man nicht bei Temperaturen oberhalb des Kp. messen kann und keine Fll. verwenden darf, die an der Luft veränderlich sind. (Journ. de Chim. physique 5. 81—112. 18/3. 1907. [Okt. 1906.] Genf. Lab. de Chim. Phys. de l'univ.) SACKUR.

J. Timmermans, *Einige neuere Fortschritte in unserer Kenntnis der kritischen Zustände.* Der Vf. gibt eine eingehende Darst. der kritischen Zustände flüssig-gasförmig u. flüssig-flüssig bei nicht mischbaren Fll. u. berichtet über seine eigenen, sowie andere neueren Unterss. über diesen Gegenstand (vgl. S. 1008.) Den Schluß der Abhandlung bildet eine vollständige Zusammenstellung aller bisher untersuchten kritischen Lösungspunkte von Flüssigkeitspaaren. (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 386—417. Nov.-Dez. 1906.) SACKUR.

G. C. Schmidt u. **W. Hechler**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen.* Quecksilberdampf ist ein vollkommener Isolator (HITTORF), während Natriumdampf schon bei niedriger Temperatur relativ gut leitet (J. J. THOMSON). Die Vff. untersuchen organische und anorganische Dämpfe bei möglichst niedriger Temperatur in einem geschlossenen Rohr, in das eine mit einem geladenen Elektroskop verbundene Pt-Sonde hineinragt. Die Spannungsabnahme beim Erhitzen der leeren Röhre wird häufig gemessen, dazwischen die nach Einführung und Vergasung der zu untersuchenden Substanzen. Organische Substanzen (mit Ausnahme von Chininsulfat), cf. KALÄHNE (Physikal. Ztschr. **6**. 778; C. **1906**. I. 59) Hg, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, HgJ_2, NH_4Cl bewirken keinen anomalen Spannungsabfall, hingegen bewirken NH_4J, NH_4Br, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $AlCl_3$ und vor allem CdJ_2 einen sehr starken Abfall, leiten also zweifellos. Mit CdJ_2-Dämpfen werden quantitative Messungen angestellt, auf deren technische Einzelheiten nicht eingegangen werden kann. Während das OHMsche Gesetz in ionisierten Gasen nur bei ganz kleiner EMK. gilt, und bei höheren EMK. Sättigungsströme auftreten, bleibt es bei CdJ_2-Dämpfen bis 200 Volt u. mehr gültig, bis Glimmentladung auftritt. Bei den gewählten Versuchsbedingungen war die Stromstärke von der Größenordnung 10^{-9} Amp. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 39—48. 30/1. [25/1.*] Königsberg i. P. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

A. Gallarotti, *Die Ionisation der Gase und ihre Temperatur.* Die bisherigen Angaben über den Zusammenhang zwischen der Ionisation der Gase u. der absol. Temperatur widersprechen sich. Während bisher zwischen Zimmertemperatur und ca. 300° gearbeitet ist, wodurch die absolute Temperatur noch nicht einmal verdoppelt wird, arbeitet der Vf. zwischen der Temperatur der fl. Luft und Zimmertemperatur. Bezüglich der Versuchsanordnung muß auf das Original verwiesen werden. Wird die Luft mit Röntgenstrahlen ionisiert, so ist die Ionisation, wenn die D. konstant gehalten wird, von der Temperatur absolut unabhängig. Zu dem gleichen Resultat führen die Verss. mit Radiumbromid, die eine einfachere Versuchsanordnung erlauben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 297—304. 3/3.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Becquerel, *Beitrag zum Studium der Phosphorescenz* (vgl. S. 1176). Die Die Emissionsspektren van Uransalzen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur breite und diffuse Banden, die sich bei der Temperatur der fl. Luft in viel feinere und zahlreichere Bandengruppen umwandeln. Bei der tiefen Temperatur wird das Maximum der Lichtemission nach der Seite der abnehmenden Wellenlänge verschoben. Wahrscheinlich besteht der Einfluß der Temperatur nur in einer Intensitätsverschiebung der einzelnen Lichterscheinungen. Die Schärfe der Banden, die bei der tiefen Temperatur zutage tritt, hat den Nachweis ermöglicht, daß bei den Uransalzen das von verschiedenen Schwingungen ausgesendete Licht nach verschiedenen Richtungen polarisiert ist. Bei den anderen untersuchten Stoffen trat im allgemeinen eine Schwächung des Phosphorescenzspektrums bei der Abkühlung ein, die häufig auch mit einer Farbverschiebung parallel geht.

Die natürlichen *Flußspate* leuchten, wenn sie erhitzt werden, verlieren aber diese Leuchtkraft, wenn ihre Erwärmung über eine bestimmte Temp. hinausgeht. Durch Bestrahlung mit z. B. Kathodenstrahlen geben die inaktiv gewordenen Mineralien dasselbe Phosphorescenzspektrum wie die ursprünglich leuchtenden beim Erwärmen; durch Radiumstrahlen wird die Inaktivierung wieder aufgehoben. Wahrscheinlich wird durch die Bestrahlung im phosphorescierenden Stoffe eine Rk. hervorgerufen, die dann unter Leuchterscheinung spontan wieder rückwärts verläuft. Die durch die Wärme hervorgerufene Phosphorescenz besteht in der Zerstörung einer Verbindung, die bei tieferen Temperaturen stabil ist. Bei den Uranverbindungen da-

gegen scheint das Leuchtvermögen eine Eigenschaft des Atoms U und durch die Schwingungen von Elektronen in seinem Innern bedingt zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 671—77. [25/3.].) SACKUR.

Karl Scheel, *Versuche über die Ausdehnung fester Körper, insbesondere von Quarz in Richtung der Hauptachse, Platin, Palladium und Quarzglas bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Die Ausdehnung des ca. 15 mm hohen Quarzringes wird absolut gemessen, die übrigen Körper werden auf ihn bezogen. Dabei befindet sich der Körper im Vakuum, weil die Brechung der Luft bei so tiefen Temperaturen nur unsicher bekannt ist. Beobachtet wird, wieviel Interferenzstreifen verschiedener homogener Lichtarten zwischen den beiden konstanten Temperaturen (16 u. —190°) durch das Gesichtsfeld wandern. Die Temperatur wird mittels eines Platinwiderstandsthermometers gemessen. Auf die Versuchsanordnung im Einzelnen kann nicht eingegangen werden. Gefunden wird für Quarz $l_t = l_0 (1 + 6{,}946 \times 10^{-6} t + 0{,}00996 \times 10^{-6} t^2)$, für Pt $l_t = l_0 (1 + 8{,}615 \times 10^{-6} t + 0{,}00370 \times 10^{-6} t^2)$, für Pd $l_t = l_0 (1 + 11{,}303 \times 10^{-6} t + 0{,}00607 \times 10^{-6} t^2)$ u. für Quarzglas (amorphen Quarz) $l_t = l_0 (1 + 0{,}217 \times 10^{-6} t + 0{,}002379 \times 10^{-6} t^2)$. Für letztere Substanz gilt die Formel ohne Fehler bis +100°. Will man für Quarz, Pt und Pd Formeln für das Intervall —190 bis +100° aufstellen, so muß man ein kubisches Glied hinzunehmen. Quarzglas verkürzt sich beim Erwärmen von —190° auf +16° um 41 μ pro m (Minimum bei —46°). (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 3—23. 15/1. [11/1.*] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Scheel, *Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Der absolut gemessene Quarzring (s. vorst. Ref.) wird benutzt, um nach der Interferenzmethode die infolge einer Druckänderung auftretenden Änderungen der Brechungsexponenten der verschiedenen Gase zu messen. Verglichen werden die „optischen Längen“ vom Vakuum—Luft, Vakuum—Stickstoff, Vakuum—Wasserstoff, wobei die Gassäulen die Höhe jenes Quarzringes haben, und die Gase unter Atmosphärendruck stehen. Gearbeitet wird bei 16° und bei —190°. Für 16, bezw. 0° gilt das Gesetz $\frac{n-1}{d}$ = konst. für jede Spektralfarbe und jedes Gas, wenn man d mit dem gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Für die trocknen Gase von 0° u. 760 mm Druck ergeben sich folgende Werte für n_D : Luft 1,0002916, Wasserstoff 1,001384, Stickstoff 1,0002971. Die gefundenen Dispersionen stimmen mit den von anderen Forschern gefundenen Werten gut überein. Berechnet man die D.D. von Stickstoff u. Wasserstoff für die Temperatur der fl. Luft einmal aus den Brechungsexponenten nach der Formel $\frac{n-1}{d}$ = konst., u. ein anderes Mal aus den direkt bestimmten Ausdehnungskoeffizienten zwischen —190 und 0°, so gibt die erste Rechnung durchweg um 0,4% zu kleine Werte. Gilt die Beziehung $\frac{n-1}{d}$ = konst. für alle Gase streng, so kann man aus zwei Bestst. von Brechungsexponenten die D. des Gases, bezw. seinen Ausdehnungskoeffizienten berechnen. So ergibt sich aus den Beobachtungen für Luft zwischen 0 u. —192° der mittlere Ausdehnungskoeffizient 0,003735. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 24—36. 15/1. [11/1.*] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Thomas Stewart Patterson u. **Andrew Mc Millan**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen.* IX. Teil. *Eine neue allgemeine Methode zum Studium intramolekularer Umlagerung.* Es ist früher gezeigt

worden (Journ. Chem. Soc. London **87**. 313; C. **1905**. I. 1084. 1312), daß die Drehung des *Äthyltartrats* durch Beimischung inaktiver Substanzen stark beeinflußt wird. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit dem relativen Einfluß isomerer Lösungsmittel auf die Drehung der gelösten aktiven Substanz. Auf diese Weise liegt die Möglichkeit vor, durch die Beobachtung der Drehung der gelösten Verb. eventuelle intramolekulare Umlagerungen des Lösungsmittels zu verfolgen. In dieser Beziehung wurden als Lösungsmittel zunächst die isomeren *Oxime des Benzaldehyds, Anisaldehyds* u. *Formylphenylessigester* untersucht, wobei die gehegten Erwartungen völlig erfüllt wurden. Bezüglich der Beobachtungszahlen u. Kurven muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 60. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 504—19. März. Glasgow. Univ.) Posner.

O. von Baeyer, *Über die Struktur feinster Spektrallinien.* Die früheren Messungen (cf. Gehrke u. O. v. Baeyer, Ann. der Physik [4] **20**. 269; C. **1906**. II. 396) werden mit besseren Mitteln nachgeprüft und im allgemeinen bestätigt. Einige neue Trabanten werden beim Hg gefunden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 84—90. 28/2. [22/2*.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. Roth-Greifsw.

Joh. Koenigsberger, *Über das Verhältnis der Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung.* Das Gesetz von Wiedemann u. Franz, daß zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit vieler Metalle ein fast konstantes Verhältnis besteht, ist mehrfach aus der Elektronentheorie abgeleitet; auch sind Verss. gemacht, die Ausnahmen von dem Gesetz zu erklären. Der Vf. greift auf seine Verss. mit Reichenheim zurück (Physikal. Ztschr. **7**. 570; C. **1906**. II. 850), nach denen man die Temperaturänderungen der elektrischen Leitfähigkeit von Oxyden und Sulfiden durch die Dissoziation der negativen Elektronen erklären kann. Je kleiner die elektrische Leitfähigkeit eines Metalles ist, desto größer sind die Abweichungen vom Wiedemann u. Franzschen Gesetz, und zwar ist die Wärmeleitung stets zu groß. Man kann nun annehmen, daß dies Plus von der Wärmeleitung der Moleküle, nicht der freien Elektronen herrührt. Die Größenordnung des Plus würde damit in Einklang sein, wenn man die Wärmeleitung fester Isolatoren zum Vergleich heranzieht. Als theoretischen Wert des Verhältnisses der beiden Leitfähigkeiten nimmt der Vf. $6{,}3 \times 10^{10}$ an. (Physikal. Ztschr. **8**. 237 bis 239. 15/4. [Febr.] Freiburg i. Br. Math.-Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifsw.

A. Battelli, *Spezifische Wärmen der Flüssigkeiten, welche bei sehr tiefer Temperatur erstarren.* Bisher liegen nur vereinzelte u. unsichere Bestst. der spezifischen Wärme von Fll. bei tiefen Temperaturen vor. Die zu untersuchende Fl. befindet sich in einem Dewarschen Gefäß, das seinerseits in ein größeres mit der Kältemischung taucht. Durch den gut schließenden Deckel des inneren Gefäßes geht ein Glasrohr, das die Heizspirale trägt und zugleich, mechanisch rotiert, als Rührer benutzt wird (Stromzuleitung durch zwei Bügel, die in zwei mit Hg gefüllte konzentrische Rinnen im Deckel tauchen). Die Spirale (5 m Nickelindraht) hat einen Widerstand von 5,6 Ω. Ein Strom von ca. 2 Amp. wird 2 Min. hindurchgeschickt. Die Temperaturerhöhungen (2—3°), welche die gleiche Elektrizitätsmenge bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsmengen bewirkt, wird mittels zweier Thermoelemente aus Kupfer-Konstantan gemessen. So wird die Best. des Wasserwertes umgangen. Untersucht werden: *Äther, Toluol, Äthylbromid, Petroläther, Alkohol, Amylalkohol* und *Schwefelkohlenstoff.* Die benutzten Temperaturen liegen je nach der Substanz zwischen 0° u. —160°. Meist wird mit sinkender Temperatur ein anfangs starkes, später schwächeres, lineares Abfallen der spezifischen Wärme beobachtet. Beim Ä.

u. beim CS_2 wird diese spezifische Wärme schließlich fast konstant (0,51 u. 0,195). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 243—57. [3/3*.].) W. A. Roth-Greifsw.

Anorganische Chemie.

K. Olszewski, *Inversionstemperatur der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Luft und für Stickstoff.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Der Vf. untersucht Luft u. Luftstickstoff nach derselben Methode, mit der er 1901 die Inversionstemperatur des Joule-Thomsonschen Effektes für H_2 zu —80,5° gefunden hat. Die Inversionstemperaturen sind stark vom Druck abhängig. Entspannt man Luft von 160 Atmosphären bis zu einer Atmosphäre, so ist der integrale Joule-Thomsonsche Effekt bei +259° Null (für Stickstoff bei +295°), ist der Anfangsdruck nur 30 Atmosphären, so sind die betreffenden Temperaturen für Luft +170°, für Stickstoff +163°. Für Luft tritt bei ca. 80 Atmosphären eine starke Abnahme der Inversionstemperatur auf, was sich auch in Verflüssigungsapparaten geltend macht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 792—96. Nov. 1906. Krakau. I. Chem. Inst. der Jagell-Univ.)

W. A. Roth-Greifswald.

Julius Meyer u. **H. Eggeling**, *Zur Kenntnis der Thiosulfate.* Die Vff. stellten Doppelsalze der Thioschwefelsäure dar. Entsprechend ihrer Konstitutionsformel: $H\cdot S\cdot SO_2\cdot OH$ lassen sich nach Schwicker (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1733; C. **89**. II. 633) bei Doppelsalzen mit K und Na Isomeriefälle voraussehen, insofern einmal das Na, das zweite Mal aber das K direkt an S gebunden ist, z. B. $NaS\cdot SO_2\cdot OK$ u. $KS\cdot SO_2\cdot ONa$. Die von den Vff. dargestellten ammoniakhaltigen Silberalkalithiosulfate treten analog den Kupfersalzen in weißer und gelber Farbe auf, und es wäre möglich, daß hier Isomeriefälle im Schwickerschen Sinne vorliegen, also: $AgS\cdot SO_2\cdot O$ u. $CuS\cdot SO_2\cdot O$, resp. $AgO\cdot SO_2\cdot S$ und $CuO\cdot SO_2\cdot S$. Mit Ausnahme der Silber- u. Bleisalze der stärkeren Alkalien sind die meisten Doppelthiosulfate nicht beständig, sie zersetzen sich beim Aufbewahren und beim Vers., die Schwermetalldoppelsalze aus W. umzukrystallisieren. Auf dieser leichten Zersetzlichkeit beruht eine Methode der Ausfällung einiger Metalle aus ihren heißen Lsgg. durch Thiosulfatlsg. an Stelle von H_2S.

Experimenteller Teil. 1. *Lithiumthiosulfat und einige Doppelsalze. Lithiumthiosulfat*, $Li_2S_2O_3\cdot 3H_2O$, aus 50 g Li_2CO_3 u. 180 g BaS_2O_3 durch 1 Tag langes Erwärmen mit W. auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren; die Lsg. ist völlig farblos u. schwer zur Krystallisation zu bringen; ist sehr hygroskopisch und gibt im Exsiccator über H_2SO_4 Krystallwasser ab. Reagiert mit Jod wie das Natriumsalz; Lithiumtetrathionat zu isolieren, gelang nicht, weil die Thiosulfatlsg. sich glatt in S u. SO_2 zersetzt. Kupferthiosulfatlsg. wird durch Lithiumthiosulfatlsg. zuerst entfärbt, beim Zusatz von mehr $CuSO_4$ wird die Lsg. gelb u. schließlich grün. *Lithiumsilberthiosulfat*, $Ag_2S_2O_3\cdot Li_2S_2O_3\cdot H_2O$, durch Eintragen von frisch gefälltem AgCl in eine konz. Lsg. von $Li_2S_2O_3$ unter Umschütteln bis zur Auflösung ohne Erwärmen; große, tafelförmige Krystalle, scheidet im Licht bald Schwefelsilber ab, hygroskopisch, zerfällt beim Kochen mit Wasser u. unter der Einwirkung von SS. — *Bleithiosulfat*: durch tropfenweises Eingießen einer konzentrierten Natriumthiosulfatlsg. in Bleinitratlsg. Schwerer, weißer Körper, bei Zimmertemperatur haltbar und luftbeständig. — *Lithiumbleithiosulfat*, $PbS_2O_3\cdot Li_2S_2O_3$; aus einer konz. Lithiumthiosulfatlsg. und Bleithiosulfat in geringem Überschuß in der Kälte. Strahlige Krystalle, zieht energisch W. an u. zersetzt sich, besonders im feuchten Zustande, rasch unter Abscheidung von PbS.

2. *Rubidiumthiosulfat und einige Doppelsalze. Rubidiumthiosulfat*, $Rb_2S_2O_3\cdot 2H_2O$; aus 50 g Rb_2CO_3 und 62 g Bariumthiosulfat bei eintägigem Erwärmen mit

H_2O auf dem Wasserbade; weißer Körper, sehr leicht löslich, läßt sich quantitativ mit Jodlösung titrieren, sehr hygroskopisch. Mit Jod bildet es *Rubidiumtetrathionat*, $Rb_2S_4O_6$, säulenförmige Krystalle, die nicht hygroskopisch und relativ beständig sind; ist in wäßriger Lsg. fast völlig in 2Rb und S_4O_6'' dissoziiert; die Tetrathionsäure scheint demnach eine relativ starke S. zu sein. — *Rubidiumkupferthiosulfat.* Zusammensetzung je nach den Mengenverhältnissen: $Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, $2Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, $3Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, erhalten durch Zusatz von 1, 2 oder 3 Mol. $Rb_2S_2O_3$-Lsg. zu $CuSO_4$-Lsg. Die beiden ersten Salze sind gelb, das letzte weiß und haltbarer als die beiden anderen; zersetzen sich beim Erwärmen mit H_2O unter B. von Schwefelkupfer. — *Rubidiumsilberthiosulfat*, $2Rb_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$; aus AgCl und $Rb_2S_2O_3$ durch Erwärmen u. Umschütteln; seidenglänzende Nadeln, nicht hygroskopisch, relativ licht- und luftbeständig; wl. in k. W., zers. sich beim Erwärmen mit H_2O, beim Erhitzen bildet sich H_2O, SO_2 und Ag_2S. — *Rubidiumbleithiosulfat*, $2Rb_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 2H_2O$, durch Erwärmen von PbS_2O_3 in einer konz. Lsg. von $Rb_2S_2O_3$; weiße, verfilzte Nadeln, schwer löslich in k. H_2O, zers. sich mit W. allmählich u. färbt sich unter Abscheidung von PbS grau. — *Rubidiummagnesiumthiosulfat*, $Rb_2S_2O_3 \cdot MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$; durch Lösen von 1,8 g MgS_2O_3 in möglichst wenig W. u. Hinzufügen einer Lsg. von 2,2 g $Rb_2S_2O_3$ in wenig H_2O. Säulenförmige, wasserhelle Krystalle, ll. in W. — $Na_2S_2O_3$ vermag kein derartiges Doppelsalz zu bilden.

3. *Ammoniakhaltige Kaliumsilberthiosulfate.* Außer dem von SCHWICKER beschriebenen $K_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$ erhielten die Vff. ein Doppelsalz, $5K_2S_2O_3 \cdot 3Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$, durch Auflösen von 1,7 g $AgNO_3$ in H_2O u. Versetzen mit NH_3, bis der anfangs entstandene Nd. wieder gel. war. Ebenso wurden 2 g $K_2S_2O_3$ in wenig H_2O gelöst u. die Ag-Lsg. tropfenweise hinzugefügt. Glänzende, weiße Nadeln, in H_2O schwer, unter Zers. löslich, leichter l. in h. NH_3, beim Erhitzen zersetzt es sich in SO_2, S. u. Ag_2S.

4. *Ammoniakhaltige Rubidiumsilberthiosulfate.* Neben einem weißen Salz, $Rb_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$, isolierten die Vff. auch ein gelbes Doppelsalz: $3Rb_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$, das sich zersetzte, es wurde schwarz und sah nach einiger Zeit ähnlich wie Metallfeile aus.

5. *Cäsiumthiosulfat und einige Doppelsalze. Cäsiumthiosulfat*, $Cs_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, aus 25 g Cs_2CO_3 und 42 g BaS_2O_3 bei $1^1/_2$-tägigem Erwärmen mit H_2O auf dem Wasserbade. Langgestreckte Krystalle, sehr hygroskopisch, im Exsiccator über H_2SO_4 verwitternd; beim Hinzufügen von verd. S. zu einer ziemlich konz. Lsg. von $Cs_2S_2O_3$ verstreichen wenigstens einige Sekunden, zu verd. Lsgg. sogar einige Minuten, bis man die Schwefelabscheidung erkennen kann. Mit Jod bildet eine Lsg. von $Cs_2S_2O_3$ unter teilweiser Zers. u. B. anderer Polythionate *Cäsiumtetrathionat*, $Cs_2S_4O_6$. — *Cäsiumkupferthiosulfat*, $Cs_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$; Darst. aus 3 Tln. $Cs_2S_2O_3$ u. 1 Tl. $CuSO_4$ wie bei den Rubidiumsalzen. Die Vff. erhielten nur gelbe Salze; in H_2O nur unter Zers. l. — *Cäsiumbleithiosulfat*, $Cs_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 2H_2O$, Darst. durch Eintragen von PbS_2O_3 in eine konz. Lsg. von $Cs_2S_2O_3$ unter Erwärmen u. Schütteln. Schwere, glänzende, weiße, nicht hygroskopische Nädelchen. Die Mutterlauge dieses Salzes liefert kleine, hygroskopische Krystalle, $2Cs_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 3H_2O$, deren Krystallflächen in Regenbogenfarben schillern. — *Cäsiumsilberthiosulfat*, $2Cs_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$. Erhalten durch längeres Erwärmen und ständiges Umschütteln von frisch gefälltem AgCl mit $Cs_2S_2O_3$. Seidenglänzende, nicht hygroskopische Nädelchen, zersetzt sich beim Erwärmen mit W. — *Cäsiummagnesiumthiosulfat*, $Cs_2S_2O_3 \cdot MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$. Darst. u. Eigenschaften gleichen dem Doppelsalz mit $Rb_2S_2O_3$.

6. *Ammoniakhaltige Cäsiumsilberthiosulfate.* Es bildete sich ein untrennbares Gemisch von gelben und weißen Salzen. — Erfolglos waren ferner Verss., Doppel-

salze des K-, Rb- u. Cs-Thiosulfats mit Aurothiosulfat darzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1351—63. 13/4. [19/3.] Breslau u. München.) Bloch.

E. Briner und **E. Mettler**, *Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch Einwirkung des elektrischen Funkens: Einfluß des Druckes.* Die Bildung von NH_3 durch den elektrischen Funken ist seit langem bekannt, doch fehlt noch eine genauere Untersuchung. Stets bleibt die B. bei einem Gehalt von einigen Prozenten stehen, weil gleichzeitig eine Zers. des gebildeten NH_3 eintritt. Um diese auszuschalten, tauchen die Vff. das Versuchsrohr in fl. Luft, so daß das einmal gebildete NH_3 vollständig kondensiert wird. Das äquivalente Gasgemisch wird durch Zersetzen von NH_3 über glühendem Ni hergestellt; dann kann man lediglich durch die Wirkung des Funkens ein fast vollständiges Vakuum erzeugen. Die Menge des entstehenden NH_3 kann man aus der Druckabnahme berechnen. Trägt man den Anfangsdruck als Abszisse, die Ausbeute an NH_3 als Ordinate auf, (wahrscheinlich nach gleichen Zeiten), so erhält man ein deutliches Maximum bei 100 mm. Theoretisch müßte die Ausbeute mit wachsenden Drucke ständig ansteigen. Da aber die Leitfähigkeit der Gase mit wachsendem Druck abnimmt, so übt die Druckvermehrung gleichzeitig einen ungünstigen Einfluß auf die Ausbeute au Unter den günstigsten Bedingungen erhält man für eine Kilowattstunde 0,17 g NH_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 694—97. [25/3*.].) Sackur.

Ralph E. de Lury, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von arseniger Säure durch Chromsäure.* Lsgg. von *Kaliumdichromat*, H_2SO_4 und As_2O_3 werden bei 0° im Thermostaten gemischt und nach einer gemessenen Zeit Ammoniumdicarbonatlsg. hinzugefügt (welche die S. neutralisiert und so die Rk. plötzlich aufhält) und die restliche Arsenitmenge durch Titration mit $^1/_{10}$-n. J bestimmt. Der Sauerstoff der Luft ist ohne Einfluß auf die Rk. Die Konzentration c von $K_2Cr_2O_7$ u. d von H_2SO_4 sind gegenüber der Konzentration a von As_2O_3 in allen Verss. sehr groß u. können daher in einer Versuchsreihe als konstant betrachtet werden. Für verd. Lsgg. läßt sich die Geschwindigkeit der Oxydation der *arsenigen Säure* gut durch die Formel wiedergeben: $v_2 = dx/dt = K(a-x)c^{0,9} \cdot d^{1,4}$.

Für 0° ist K im Mittel $83 \cdot 10^{-8}$. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist ungewöhnlich klein; er beträgt für die Temperaturerhöhung von 0—10° nur 1,3. (Journ. of Physical Chem. **11**. 47—53. Jan. 1907. [Mai 1905.] Toronto. Univ.) Brill.

Ralph E. de Lury, *Die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoffsäure durch arsenige Säure.* Lsgg. von *Kaliumdichromat*, H_2SO_4, *Kaliumjodid* und *arseniger Säure* werden bei 0° gemischt und mit fortschreitender Rk. das entstehende J durch Zusatz von $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Nach gemessener Zeit wird die Rk. durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniumbicarbonat plötzlich gehemmt und die restliche arsenige S. mit $^1/_{10}$-n. J titriert. Es konnten so die Geschwindigkeiten V_1 der Oxydation der arsenigen S. bei Ggw. eines Überschusses von Jodid und V_2 der Oxydation des Jodids gemessen werden.

In dem Lösungsgemisch können folgende Rkk. vor sich gehen: 1. Die Oxydation von Jodid durch Chromsäure, deren Geschwindigkeit vom Vf. (Journ. of Physical Chem. **7**. 239; C. **1903**. II. 181) zu $v_1 = 10^{-12} \cdot c \cdot d^2[b + 0,002\, b^2]$ bestimmt wurde, worin b die Konzentration von KJ bedeutet, und c u. d die gleiche Bedeutung haben wie im vorstehenden Ref. — 2. Die Oxydation von arseniger S. durch Chromsäure, deren Geschwindigkeit v_2 Vf. (cf. vorhergehendes Ref.) bestimmt hat. — 3. Die Oxydation von Jod unter dem Einfluß der *arsenigen Säure* allein, deren Geschwindigkeit v_3 aus der Geschwindigkeit der Gesamtrk.: $V_2 = v_1 + v_3$ berechnet werden kann.

Aus den Messungen geht hervor: Der Zusatz von KJ verzögert die Oxydation von As_2O_3 durch Chromsäure, u. zwar wächst diese Verzögerung mit b bis zu dem Punkt, wo $V_1 = {}^1/_2 v_2$ wird. Ferner wächst v_2 mit b so lange, bis $v_2 = 2 V_1$. Die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure bleibt (wenn für die direkte Einw. des Jodids die entsprechende Korrektur angebracht wird) dieselbe für alle Konzentrationen von Jodid, $b = o$ eingeschlossen, also $V_1 + V_2 - v_1 = V_1 + v_2 = V_2$. Der Temperaturkoeffizient von 0—10° ist für V_1, v_2 und v_2 der gleiche ungewöhnliche kleine (ca. 1,3).

Es wird gezeigt, daß man diesen Resultaten Rechnung tragen kann, wenn man annimmt, daß As_2O_3 bei der Einw. auf Chromsäure langsam ein Primäroxyd bildet, daß dieses Oxyd sowohl durch As_2O_3, als durch Jodid momentan vollständig reduziert wird, und ferner daß das Verhältnis derjenigen Anteile des Primäroxyds, die durch As_2O_3, zu denjenigen Anteilen, die durch das Jodid der Lsg. reduziert werden, von dem Verhältnis $a:b$ der Konzentration von As_2O_3 und Jodid abhängt.

Welche Verb. es ist, die als primäres Prod. der Einw. von As_2O_3 auf Chromsäure gebildet wird, ob es sich um As_2O_9 oder um Cr_2O_6 oder um ein komplexes Peroxyd von As und Cr von analoger Oxydationsstufe handelt, kann erst durch weitere Verss. entschieden werden. Vorläufig erscheint die Annahme eines komplexen As-Cr-Peroxyds als wirksames Primäroxyd am wahrscheinlichsten. (Journ. of Physical Chem. **11**. 54—90. Jan. 1907. [Mai 1905.] Toronto. Chem. Lab. of the Univ.) BRILL.

W. Lash Miller, *Über den Mechanismus induzierter Reaktionen.* Die bisherigen Theorien und Klassifikationen der induzierten Rkk., namentlich die MANCHOTsche Peroxydtheorie (LIEBIGS Ann. **325**. 93; C. **1903**. I. 376) und die von LUTHER und SCHILOW (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 777; C. **1904**. I. 852) werden eingehend besprochen. Vf. verwirft diese Methoden der Einteilung der induzierten Rkk. als unbefriedigend u. schlägt eine neue, auf kinetischen Messungen basierende Klassifikation vor. Danach hätte man folgende Arten von induzierten Rkk. zu unterscheiden: I. Katalyse kombiniert mit der Zerstörung des Katalysators; II. diejenigen Fälle, in welchen die Rk. zwischen Aktor und Induktor dieselbe bleibt, ob der Acceptor zugegen ist oder nicht; III. die Fälle, wo das nicht eintrifft.

Die Oxydation von *Ferrosulfat* durch *Chromsäure* bei Ggw. von KJ gehört nach den Geschwindigkeitsmessungen BENSONS (Journ. of Physical Chem. **7**. 356; C. **1903**. II. 707) zur Klasse III., denn es ist durch diese Arbeit im Gegensatz zu MANCHOT erwiesen, daß diese Rk. in Ggw. von KJ durchaus anders verläuft, als wenn KJ nicht zugegen ist.

Die Oxydation von *arseniger Säure* durch *Chromsäure* in Ggw. von KJ gehört nach den Messungen DE LURYS (cf. vorstehendes Ref.) zur Klasse II. der induzierten Rkk., da sie im wesentlichen gleich verläuft, ob KJ zugesetzt wird oder nicht. Diese letztere Rk. und analoge Fälle können auch durch MANCHOTs Peroxydhypothese gedeutet werden. (Journ. of Physical Chem. **11**. 9—20. Jan. 1907. [Dez. 1906.] Toronto. Univ.) BRILL.

Albert Colson, *Über die Ionisation der Chromsulfate.* (Vergl. S. 1022.) Die auf verschiedene Weise hergestellten Lsgg. von Chromsulfat zeigen auffallender Weise, obwohl sie verschiedene chemische Eigenschaften besitzen, die gleiche molekulare Gefrierpunktserniedrigung, nämlich 4,2°. Ihr Leitvermögen ist jedoch ungleich, und zwar leitet das grüne Sulfat, dargestellt durch Erhitzen des violetten Salzes auf 90°, am besten. Da ferner die molekulare Erniedigung bei der Verdünnung der Lsg. konstant bleibt, so folgt, daß die Ionisation auf die Gefrierpunktserniedrigung keinen merklichen Einfluß ausübt. Das Leitvermögen von

frischen in der Kälte hergestellten Lsgg. nimmt mit der Zeit zu, aber nur wenig, während die Gefrierpunktserniedrigung den doppelten Wert annimmt. Die Verdopplung der Molekülzahl übt auf das Leitvermögen etwa die gleiche Wrkg. aus wie eine entsprechende Verdünnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 637—39. [18/3*.]) SACKUR.

E. Heyn, *Über die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und den Einfluß von okkludiertem Wasserstoff. Erwiderung.* Vf. polemisiert gegen die Arbeit von RICHARDS und BEHR (S. 1175), welche fanden, daß in einer H-Atmosphäre abgeschrecktes Eisen den okkludierten H nicht aus dem Gas, sondern aus dem W. aufnimmt. Das mag für Eisenschwamm zutreffen, aber nach den Arbeiten des Vfs. (Stahl und Eisen **20**. 837; C. **1900**. II. 621) nicht für Eisen. Vf. hatte bewiesen, daß Eisen, falls es in N-Atmosphäre geglüht u. dann abgeschreckt wird, die Wasserstoffsprödigkeit nicht zeigt. Eisendraht, der nach dem Glühen in H-Atmosphäre in Hg statt in W. abgeschreckt wird, zeigt dieselbe Wasserstoffsprödigkeit wie die in W. abgeschreckten Proben. Danach ist für Eisendraht bewiesen, daß die Gasatmosphäre u. nicht das Abschreckwasser die Ursache der Erscheinung ist, was auch daraus hervorgeht, daß sonst alles in der Technik abgeschreckte Eisen wasserstoffbrüchig wäre. Aber auch für Eisenschwamm sind nach Ansicht des Vfs. die Verss. von RICHARDS und BEHR nicht schlüssig, weil der verwendete N vielleicht H oder NH_3 enthalten hat.

Auch gehe aus den Potentialmessungen dieser Forscher nicht zwingend hervor, daß durch Kompression keine dauernde Änderung der freien Energie stattfand, da es sich um ein Gemenge zweier Phasen handeln könnte (Gehalt an α- u. β-Eisen), und nur das Potential der weniger edlen Phase gemessen wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 760—61. April.) BRILL.

Erich Müller, *Über passives Kupfer, bezw. das anodische Verhalten des Kupfers in Natronlauge.* (Forts. von S. 619.) Elektrolysiert man Cu-Anoden in konz. Natronlauge mit konstanter Stromstärke, so beobachtet man nach einiger Zeit stets einen plötzlichen Anstieg der Klemmenspannung. Die Zeit, nach der dieser eintritt, ist umgekehrt proportional der Stromstärke und der Konzentration der Lauge. Vor seinem Eintritt geht das Metall quantitativ in Lsg., während tiefblaue Schlieren sich von der Elektrode loslösen. In dem Moment des Potentialanstieges erhält die Elektrode eine gelbgrüne Färbung, und es tritt Gasentw. ein. In diesem Zustand ist das Cu als passiv zu bezeichnen, und durch das hohe Potential ist die Möglichkeit der Superoxydbildung gegeben. Das Eintreten des passiven Zustandes ist offenbar an die B. einer schützenden Oxydschicht, die sich nicht rasch genug auflösen kann, geknüpft; dementsprechend verzögern auch Temperaturerhöhung und Rührung der Lsg. das Eintreten der Passivität. Denselben Gang wie die Klemmenspannung zeigt das gegen eine Dezinormalelektrode gemessene Potential der Cu-Anode. Es sinkt von +0,44 Volt auf —0,7 Volt. Unterbricht man die Elektrolyse, so sinkt das Potential nach einiger Zeit plötzlich wieder, offenbar in dem Augenblick, in dem die Oxydschicht durch Auflsg. Poren bekommt. Elektrolysiert man eine blanke Cu-Elektrode mit kleiner konstanter Stromstärke, so zeigt sich ein ähnlicher Spannungsanstieg schon an dem Punkte, an welchem sich die Elektrode mit einer Oxydulschicht bedeckt. Während das Cu im Anfange einwertig in Lsg. geht, löst es sich dann bei edlerem Potential zweiwertig auf. In diesem Stadium ist es also für den Vorgang $Cu + F = Cu^{\cdot}$ passiv, dagegen für den Vorgang $Cu + 2F = Cu^{\cdot\cdot}$ aktiv. Nach der B. der Oxydschicht wird es dann auch für diesen Vorgang passiv und bleibt nur für den Vorgang $Cu + 3F = Cu^{\cdot\cdot\cdot}$ aktiv.

Eintauchen in verd. H_2SO_4 macht das Cu durch Auflsg. der Oxydschicht stets wieder aktiv. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 133—45. 12/4. [20/3.] Stuttgart.) SACKUR.

Werner von Bolton, *Das Niob, seine Darstellung und seine Eigenschaften.* Alle früheren Verss., Niobverbb. zum Metall zu reduzieren, haben nicht zum reinen Metall, sondern zu einem Oxydul oder Carbid geführt. Zur Darst. des reinen *Niobs* hat der Vf. zwei Wege gefunden: Niobpentoxyd wird mit Paraffin plastisch gemacht, zu dünnen Fäden gepreßt u. durch Glühen mit Kohlepulver zu Tetroxyd reduziert, welches den Strom gut leitet. Wird dieses im Vakuum durch Wechselstrom stark erhitzt, so entsteht Niobmetall mit positivem Temperaturkoeffizienten, durch Gleichstrom jedoch nur eine niedere, ebenfalls gut leitende Oxydationsstufe mit negativem Temperaturkoeffizienten. Das Niobmetall ist glänzend hellgrau und löst sich in HCl, HNO_3 und Königswasser nicht. Ferner wurde Niobpentoxyd aluminothermisch reduziert. Hierbei entstand ein Regulus mit etwa 3% Al. Dieser wurde in dem früher beschriebenen (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 48; C. **1905**. I. 586) Vakuumofen mit 40 Volt und 185 Amp. erhitzt; nach 15 Stunden war alles Al verdampft, und es blieb reines Niob zurück.

Die spezifische Wärme dieses reinen Niobs beträgt 0,071, die Atomwärme also 6,67, seine D. 12,7; der elektrische Widerstand bei 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt 0,187. Die Härte des reinen Niobs ist etwa gleich der des Schmiedeeisens; es ritzt weder Glas, noch Quarz. Es läßt sich zu feinem Blech walzen und dann zu Draht ausziehen, bei Rotglut kann es geschweißt werden. Gegen eine anodische Auflsg. verhält es sich so passiv, daß es zur Gleichrichtung von Wechselstrom Verwendung finden kann. Ein im Vakuum geschmolzener Regulus besteht aus bis mehreren mm langen, anscheinend rhombischen Krystallen. Durch Durchschmelzen von Niobstreifen im Vakuum wurde der F. photometrisch zu 1950° bestimmt. Infolge der starken Verstäubung bei hohen Temperaturen ist seine Verwendung zu Glühlampen nicht zweckmäßig.

Beim Glühen im H-Strom entsteht Niobwasserstoff, NbH, der leicht verbrennt, mit O vereinigt es sich jedoch auch beim Glühen nur träge; mit N tritt Nitridbildung ein. In SS. löst sich Niob nur, wenn es mit anderen Metallen legiert ist. Alkalilsgg. greifen es nicht an, doch tritt in der Schmelze Oxydation ein. Beim Erhitzen mit S und Se vereinigt es sich zu Sulfid und Selenid, mit Fe läßt es sich in allen Verhältnissen legieren, mit Hg jedoch nicht. Niob und Chlor vereinigen sich bei Rotglut zu Niobpentachlorid. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 145—49. 12/4. [27/3.] Phys.-chem. Lab. von SIEMENS & HALSKE, A.-G., Berlin-Nonnendamm.) SACKUR.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die direkte Dehydratation des Dimethylisopropylcarbinols,* $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Wird Dimethylisopropylcarbinol mit einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 gelinde erhitzt, so destilliert ein Gemisch von 2 KW-stoffen über, welches zu 1/4 aus *Methylisopropyläthylen-1,1*, $CH_2 : C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$, Kp_{767}. 56—58°, zu 3/4 aus *Tetramethyläthylen*, $(CH_3)_2C : C(CH_3)_2$, Kp_{767}. 72—73°, besteht. Das gleiche KW-stoffgemisch entsteht — an Stelle des erwarteten Acetats — beim Erhitzen des Bromwasserstoffesters, $(CH_3)_2CBr\cdot CH(CH_3)_2$, mit trockenem Kaliumacetat in Ggw. von etwas Eg. Bemerkenswert ist, daß das erwähnte KW-stoffgemisch ebenfalls entsteht, wenn den Haloidestern des sekundären Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3C\cdot CHOH\cdot CH_3$, Halogenwasserstoff entzogen wird, woraus folgt, daß die sekundären Haloid-

ester, $(CH_3)_2C\cdot CHX\cdot CH_3$, sich unter dem Einfluß der Hitze in Dimethylisopropylcarbinolester, $(CH_3)_2CX\cdot CH(CH_3)_2$, umlagern. — Das *Dimethylisopropylcarbinolacetat* entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf $(CH_3)_2C(OMgBr)\cdot CH(CH_3)_2$; Fl., Kp. 142—143°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 552—54. [11/3.*].) DÜSTERB.

R. Fanto und **M. J. Stritar**, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses.* (Vgl. FANTO, Monatshefte f. Chemie **25**. 919; C. **1904**. II. 1264; HENRIQUES, Ztschr. f. angew. Ch. **1898**. 697; C. **98**. II. 612.) Bei der alkal. Fettspaltung in alkoh. Lsg. können, abgesehen vom stufenweisen oder direkten Reaktionsverlauf, neben- oder nacheinander 3 verschiedene Rkk. stattfinden: B. von Seife und Glycerin durch Spaltung des Triglycerids, Verdrängung des Glycerins durch den A. u. B. von Seife durch Spaltung des intermediär entstandenen Esters. Zum Studium dieser Verhältnisse kann man von der Verwendung einheitlicher Triglyceride nach HENRIQUES (l. c.) absehen. (Isoliert wurde *Palmitinsäure* als *Methylester* aus den niedriger sd. Anteilen von Olivenölmethylester durch Ausfrieren; F. 30,5° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A.; bisher wurde unrichtig F. 28° angegeben.) Die Vff. verwendeten Rüböl mit 9,3% Glycerin, SZ. 2,4. 10 g Öl wurden mit einer bestimmten Menge alkoh. KOH geschüttelt, die Rk. zu verschiedenen Zeiten durch Zusatz einer gemessenen Menge überschüssiger Essigsäure unterbrochen, in A.-Ä. gel., die Essigsäure zurücktitriert und der Verbrauch an OH′ berechnet. Nach weiterem Zusatz von Essigsäure zur Zers. der Seife wurden A. und Ä. abdestilliert und im Rückstand das Glycerin bestimmt. Die Zahlenreihen für Seifen-, Ester- u. Gesamtglycerin aus zwei Versuchsreihen mit Lauge verschiedener Konzentration sind im Diagramm von 0—60 Minuten dargestellt. Auffallend ist das schließliche Fallen der Werte für Esterifikationsglycerin; dies ist nur dadurch zu erklären, daß gegen Ende der Rk. Ester verseift wird, obschon noch unangegriffenes Glycerid vorhanden ist. Zur Klarstellung dieses Umstandes, der außer durch Massenwrkg. auch durch schwierige Verseifbarkeit der restierenden Glyceride erklärbar wäre, wurde der unveränderte Rückstand untersucht. Nachgewiesen wurden *Eruca-* und *Arachinsäure*, deren Glycerid sich im unverseiften Anteil stark angereichert hatte, also unter obigen Umständen schwerer angreifbar ist als die ungesättigten. (LIEBIGs Ann. **351**. 332 bis 343. 22/2. 1907. [11/6. 1906.] Wien. Chem. Lab. d. Hochsch. f. Bodenkultur. [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) BLOCH.

Otto Schmidt, *Über die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden.* Berichtigung einiger Druckfehler in der Originalabhandlung zum Referat S. 1104. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1483. 13/4. [26/4.].) BLOCH.

E. E. Blaise u. **M. Maire**, *Über die β-Chloräthyl- und Vinylketone. Fixierung der Natriumderivate.* Bei der Anlagerung der Na-Verbb. an die Vinylketone polymerisiert sich ein Teil der letzteren unter dem Einfluß des Alkalis, wodurch die Ausbeute entsprechend verringert wird. Man ersetzt daher die Vinylketone zweckmäßig durch die β-Chloräthylketone. — Die Na-Verb. des Acetessigesters reagiert in Ggw. von Ä. mit dem β-Chloräthyläthylketon unter B. von *Octandion-2,6-methylsäureäthylester-3*, sd. selbst im absol. Vakuum nicht unzers., färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett. Die Ringschließung dieses Esters zum *3-Äthyl-Δ_3-cyclohexenon-6-methylsäureäthylester* gelingt nur, wenn man die Benzollsg. des Diketonesters mit HCl sättigt und das Reaktionsprod. zur Abspaltung der angelagerten HCl mit Diäthylanilin auf 140° erhitzt:

Beim Verseifen des Äthylcyclohexenonmethylsäureäthylesters entsteht das *3-Äthyl-Δ_2-cyclohexenon.*

Aus der Na-Verb. des Acetylacetons u. dem β-Chloräthyläthylketon bildet sich in analoger Weise das *Äthylon-3-octandion-2,6*, sehr beständig, sd. im Vakuum ohne Zers. Durch Ringschließung in der oben angegebenen Weise erhält man das *3-Äthyl-6-äthylon-Δ_2-cyclohexenon:*

$$\underset{\displaystyle\overset{|}{CO\cdot CH_3}}{CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot \overset{|}{C}H-CO-\overset{\|}{C}H \end{matrix}.$$

Die Einw. von β-Chloräthyläthylketon auf die Na-Verb. des Malonesters führt zum *Heptanon-5-säureäthylester-1-methylsäureäthylester-2.* Die korrespondierende freie S. zers. sich in der Hitze zu *γ-Propionylbuttersäure*, deren Äthylester durch Ringschluß nach dem Verf. von VORLÄNDER (LIEBIGs Ann. **294**. 270; C. **97**. I. 540) nahezu quantitativ in *Methyldihydroresorcin*, unl. in Ä., fast unl. in W., wl. in k. A., übergeht:

$$C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$
$$\longrightarrow \overline{CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3):COH\cdot CH_2\cdot CH_2}.$$

Wegen der Verschiedenheit in der Löslichkeit des Dihydro- u. Methyldihydroresorcins vermuteten die Vff., daß letzterem die tautomere Diketoform zukäme, doch fand diese Annahme durch die Best. der Mol.-Refr. nicht die erwartete Bestätigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 572—74. [11/3.*].) DÜSTERBEHN.

J. Houben u. H. Pohl, *Über Carbithiosäuren. II. Die geschwefelte Essigsäure, $CH_3\cdot CS\cdot SH$.* Die durch die Gruppe $\cdot C(:S)\cdot SH$ charakterisierten Carbithiosäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3219; C. **1906**. II. 1492) sind sehr unbeständig und besonders dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlich, sie gehen durch ihn in *Thioacidyldisulfide*, $R\cdot C(:S)\cdot S\cdot S\cdot(S:)C\cdot R$, über; letztere sind durchweg beständig. Die Vff. haben eine Reihe von aliphatischen Carbithiosäuren analysenrein gewonnen. Die Gruppe $\cdot C(:S)\cdot SH$ hat anscheinend stärker saure Eigenschaften als der Carboxylrest.

Methylcarbithiosäure oder geschwefelte Essigsäure, $C_2H_4S_2$; aus einer Lsg. von Methylmagnesiumjodid (bereitet aus 8,6 g Mg-Band oder Mg-Späne von HEMELINGEN u. 50 g Methyljodid in 150 ccm absol. Ä.), die mit Eiskochsalz gekühlt ist, bei langsamem Zutropfen von 31,7 g CS_2; man versetzt die Reaktionsflüssigkeit (unter Eiskochsalzkühlung) zuerst mit Eis, dann mit eisgekühlter HCl. Rotgelbes, widerlich stechend riechendes Öl (von gleichzeitig an Mercaptan, Allylsulfid u. Essigsäure erinnerndem Geruch), Kp_{15}. 37°, unl. in k. W., reichlich l. in Ä., A., Aceton, Eg., Chlf., PAe., Bzl. etc., rötet Lackmus; D^{20}. 1,24; bildet mit Alkalien neutrale, wasserlösliche Salze und läßt sich scharf titrieren; vermag Essigsäure und auch Ameisensäure aus ihren Salzen zu verdrängen; löslicher in verd. Alkaliformiatlsgg. als in W.; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; bildet beim Schütteln mit W. feste, gelbe Klümpchen (Thioacetyldisulfid?); verbrennt erst beim Erwärmen und Verdampfen mit blauer Flamme unter Entw. von SO_2 u. Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle; färbt Papier und andere organische Stoffe rotgelb und erzeugt auf der Haut schwarze Flecken; verwandelt sich beim Einleiten von trockenem HCl in eine zähe, gelbe Masse, die beim Schütteln mit Ä. in gelbliche Flocken übergeht; gibt, in alkal. Lsg. reduziert, ein gelbliches, geruchloses Öl; mit Jod-Kaliumjodid entsteht gelbes *Thioacetyldisulfid.* — Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- u. Magnesiumsalze der Säure sind wasserlöslich; neutrales Na-Salz gibt mit Bleiacetat hellgelbe, mit Sublimat gelbe, mit $AgNO_3$ u. $CuSO_4$ rotbraune, mit $Co(NO_3)_2$ braun-

schwarze, mit $NiSO_4$ dunkelgrüne, mit $CdSO_4$ gelbe, mit $FeCl_3$ braune, mit $FeSO_4$ braunrote Fällung; die beiden letzten sind ll. in Ä. u. Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1303—7. 13/4. [18/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Carl G. Schwalbe, *Über das Reduktionsvermögen einiger Celluloesarten.* Normale gebleichte u. überbleichte Sulfitcellulosen zeigen derartig beträchtliche Unterschiede im Reduktionsvermögen, daß die gefundenen Werte einen Rückschluß auf den Bleichgrad gestatten. Die für das Reduktionsvermögen von *Hydro-, Oxy- und Hydratcellulosen* gefundenen Zahlen — Vf. führt dafür den Namen „*Kupferzahl*" ein — können auch zur chemischen Unterscheidung dieser Celluloesarten dienen. Zur Best. rührt man ca. 3 g lufttrockene, fein verteilte Cellulose mit ca. 200 ccm W. an, kocht mit 100 ccm FEHLINGscher Lsg. $^1/_4$ Stunde in einem Rundkolben mit Zentrifugalrührer und Rückflußkühler nach GNEHM (Ztschr. f. angew. Ch. **1901**. 1208; C. **1902**. I. 89) (kräftiges Rühren ist wegen des starken Stoßens nötig), saugt durch ein gehärtetes Filter ab, wäscht mit sd. W. bis zum Verschwinden der Kupferrk., löst aus dem mehr oder weniger rotbraunen Rückstand das Cu_2O durch ca. $^1/_4$stdg. Erwärmen mit ca. 30 ccm verd. HNO_3 (6,5%), bestimmt im Filtrat das Cu, am besten elektrolytisch und rechnet den gefundenen Wert auf 100 g absolut trockener Cellulose um. Nach H. HOFMANN (Diss., Göttingen 1906) verändert sich Cellulose schon bei 90°; Vf. bestätigt dies besonders für überbleichte Cellulosen. Man bestimmt daher W. und Cu-Zahl in getrennten Proben.

Aus den für einige Celluloesarten gefundenen Werten läßt sich folgendes schließen: Verbandwatte (Cu-Zahl 1,64 u. 1,8) ist durch den Bleichprozeß chemisch verändert, da reine Cellulose nicht reduzieren soll. Mercerisierte Cellulose (gebleichtes Macogarn, gemahlen) hat Cu-Zahl 1,9 u. 1,6; nach dieser unwesentlichen Zunahme des Reduktionsvermögens erscheint es zweifelhaft, ob die Veränderung der Baumwolle durch Mercerisation chemischer Natur ist. Glanzstoffkunstseide gibt keine genaue Cu-Zahl (gefunden 1,1), da sie anscheinend mit der FEHLINGschen Lsg. eine blaue Cu-Verb. gibt (vergl. NORMANN, Chem.-Ztg. **30**. 584; C. **1906**. II. 719). Mit 3%ig. H_2SO_4 dargestellte Hydrocellulose hat Cu-Zahl 5,2 (aus Verbandwatte), bezw. 5,8 (aus Filtrierpapier); hiernach wären, entgegen OST (Z. f. angew. Ch. **19**. 993; C. **1906**. II. 673) die durch Alkalien entstehenden Hydratcellulosen scharf unterschieden von den mittels Säuren erhältlichen Hydrocellulosen. Pergamentpapier (gemahlen, Cu-Zahl 4,2) bildet anscheinend den Übergang zwischen Hydrat- und Hydrocellulosen. Normale gebleichte Sulfitcellulose (Cu-Zahl 3,9) und Pergamynstoff (Cu-Zahl 3,5 und 3,0) haben fast dasselbe Reduktionsvermögen; doch läßt sich aus dem Fehlen chemischer Unterschiede kaum etwas bezüglich der Hydratation schließen (s. o.). Auffallend ist die Cu-Zahl der überbleichten Cellulose (19,3), verglichen mit der reiner Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk (7,9 u. 7,6); die Reinigung mit NaOH und H_2SO_4 verursacht starkes Zurückgehen der Cu-Zahl. Gebleichter Hadernhalbstoff hat Cu-Zahl 6,5 und 5, 6. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1347—51. 13/4. [12/3.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chem. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

B. Holmberg, *Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren.* (II. Mitteilung; vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 264; C. **1905**. I. 1228.) Ersetzt man in der Carbonglykolsäure, $HOCO \cdot CH_2 \cdot O \cdot COOH$, den O im Kohlensäurerest durch S, so kommt man zu einer Trithiocarbonglykolsäure, zu drei Monothio- und drei Dithiocarbonglykolsäuren. Vf. beschreibt Salze der Tri- und einer Dithiocarbonglykolsäure. — Bezüglich der *Nomenklatur organischer Schwefelverbb.* bemerkt er, daß die Bezeichnungen „Sulf" oder „Sulfo" für an C doppelt gebundenen S, „Thio" für gegen Hydroxylsauerstoff vertauschten S weder konsequent befolgt werden, noch frei von Übelständen sind (z. B. Verwechslungen mit der

Sulfogruppe SO_3H möglich erscheinen). Er bezeichnet nun an C doppelt gebundenen S mit „Δ-Thio-", wenn ein besonderes Zeichen dafür notwendig ist; für an C einfach gebundenen S gebraucht er „Thio", und wenn die Deutlichkeit es erfordert, gibt ein α oder β den Platz des S an. Die Säure $C_2H_5S \cdot CS \cdot OCH_2 \cdot CO_2H$ heißt also Äthyl-αΔ-dithiocarbonglykolsäure, die Säure $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Äthyl-βΔ-dithiocarbonglykolsäure, die Säure $C_2H_5 \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Äthyldithiocarbonglykolsäure. In zweibasischen SS., in denen nur 1 H-Atom der Kohlensäure durch einen Glykolsäurerest ersetzt ist, bezeichnet Vf. das an H oder Metall gebundene S-Atom mit α, also α-Thiocarbonglykolsäure = $HO_2C \cdot CH_2O \cdot CO \cdot SH$, β-Thiocarbonglykolsäure = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO_2H$. Wenn nicht Zweideutigkeiten entstehen können, verwendet er kürzere Namen, z. B. Xanthogen- für $R \cdot O \cdot CS \cdot S$-, Trithiocarbon- für Kohlensäurederivate, bei denen alle 3 O-Atome durch S ersetzt sind. — Danach heißen die vorher beschriebenen SS.:

Äthyl-Δβ-dithiocarbonglykolsäure, Äthylxanthogenessigsäure: $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$;
Methyl-Δβ-dithiocarbonglykolsäure, Methylxanthogenessigsäure: $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OCH_3$;
Äthyl-Δβ-dithiocarbon-α-milchsäure, Äthylxanthogen-α-propionsäure: $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$;
Äthyl-Δβ-dithiocarbon-β-milchsäure, Äthylxanthogen-β-propionsäure: $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$;
Trithiocarbondiglykolsäure: $(HO_2C \cdot CH_2 \cdot S)_2 : CS$;
Dithiocarbondiglykolsäure: $(HO_2C \cdot CH_2 \cdot S)_2 : CO$;
αΔ-Dithiocarbondiglykolsäure: $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Vf. versuchte, die einfachsten Thiocarbonglykolsäuren zu erhalten durch Addition von Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff zu *Glykol-* und *Thioglykolsäure* in Alkalilsgg. Es wird jedoch nur CS_2 *addiert* unter B. von Salzen der αΔ-Dithiocarbonglykolsäure und der Trithiocarbonglykolsäure.

Experimenteller Teil. *αΔ-Dithiocarbonglykolsäure,* $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot SH$; das K-Salz entsteht aus 7,6 g Glykolsäure, gelöst in 11,2 g KOH und 40 g W., beim Schütteln mit 7,6 g CS_2. Gelbes Öl, zerfällt sogleich in CS_2 und Glykolsäure. — K-Salz; gelbe, hygroskopische Krusten; oxydiert sich an der Luft; gibt mit $CuSO_4$ hellbraune, allmählich dunkler werdende Fällung. — Bleisalz; gelb, feinkörnig; zerfällt mit W. langsam unter B. von schwarzen übelriechenden Zersetzungsprodd.; wird von verd. SS., am leichtesten von HNO_3 schneller zers. — *Äthyl-αΔ-dithiocarbonglykolsäure,* $C_2H_5S \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; das K-Salz entsteht aus αΔ-dithiocarbonglykolsaurem Kalium und Äthylbromid; zur Darst. schüttelt man die wie oben erhaltene Lsg. 12 Stunden lang mit 11 g Äthylbromid. Seideglänzende, schwach gelbliche Nadeln (aus W.), F. 77—78°, sll. in A., Ä., Eg. und Chlf., wl. in k. W. Leitfähigkeit K = 0,212; zers. sich beim Erhitzen in neutraler Lsg. in CO_2, H_2S, Äthylmercaptan (und Trithiokohlensäureester?), mit alkoh. Kali in Äthylmercaptan, Glykolsäure und Bendersches Salz ($C_2H_5O_2C \cdot SK$), mit NH_3 in Äthylmercaptan und Δ-Thiocarbaminglykolsäure. — $C_5H_7O_3S_2K + H_2O$; seideglänzende, dünne Blätter, sll. in W. — $C_5H_7O_3S_2Na + 3H_2O$; dünne, lange, farblose Blätter. — $(C_5H_7O_3S_2)_2Ba + 2H_2O$; haarfeine Nadeln (aus W.). — *Δ-Thiocarbaminglykolsäure,* $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NH_2$; farblose Tafeln (aus A.), F. 111—112°, ll. in W. und A. — NH_4-Salz, weiß, krystallinisch.

Trithiocarbonglykolsäure; das K-Salz entsteht aus 1 Mol. Thioglykolsäure, 2 Mol. alkoh. KOH und 1 Mol. CS_2. Gelbe krystallinische M.; zerfällt sofort in Thioglykolsäure und CS_2. — K-Salz; gelbrote nadelförmige Prismen oder Blätter, sehr hygroskopisch; gibt mit $CuSO_4$ rotbraune, gegen W. und SS. unbeständige Fällung. — Pb-Salz; gelber Nd., zers. sich mit W. unter B. übelriechender, dunkel gefärbter

Prodd. — *Äthyltrithiocarbonglykolsäure*, $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot SC_2H_5$; das K-Salz entsteht aus Kaliumäthyltrithiocarbonat und chloressigsaurem Salz oder aus trithiocarbonglykolsaurem Kalium und Äthylbromid; zur Darst. löst man 30 g Äthylmercaptan in 29 g KOH und 100 g W., schüttelt nach dem Erkalten mit 38 g CS_2, kühlt mit k. W. und versetzt, wenn die Lsg. klar ist, mit 48 g Chloressigsäure, die mit Soda neutralisiert ist. Es ist, um Zersetzungsprodd. möglichst zu vermeiden, jede Erwärmung zu verhindern und die Lsg. sauer zu machen, sobald die Rk. zu Ende ist. Gelbe, seideglänzende Nadeln oder dünne Prismen (aus W.), zentimeterlange, beinahe orangerote, schräg abgeschnittene Prismen (aus Chlf.), F. 75,5—76°, schm. in Berührung mit W. bei etwa 60°; swl. in k. W., ll. in Chlf.; K = 0,082; verändert sich beim Liegen im Exsiccator; zers. sich in wss. Lsg. unbedeutend, in neutraler Lsg., besonders bei 50—60° und in k. alkal. Lsg. rascher zu Trithiocarbondiglykolsäure und Trithiokohlensäureester, mit alkoh. KOH zu thioglykolsaurem Kalium, Mercaptan oder Mercaptid und BENDERschem Salz, mit NH_3 zu Trithiokohlensäureester, Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoffsäure, mit verd. NH_3 auch zu Dithiocarbaminglykolsäurederivaten, mit alkoh. NH_3 auch zu Trithiocarbondiglykolsäure; gibt mit verd. Permanganat Äthylsulfosäure, Sulfoessigsäure etc. — $(C_5H_7O_2S_3)_2Ca + 3H_2O$; gelbe, seideglänzende Nadeln; zuerst entsteht eine labile, etwas leichter l. Modifikation des Salzes mit höherem Gehalt an Krystallwasser. — *Amid;* aus 2,7 g Chloracetamid und 5 g Kaliumäthyltrithiocarbonat in wss. oder alkoh. Lsg.; dünne, goldglänzende Blätter (aus w. W. oder A.), F. 123,5—124°, ll. in A. — *Trithiocarbondiglykolsäure*, $(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)_2:CS$; entsteht auch aus Äthylmercaptan, gel. in KOH, CS_2 und chloressigsaurem Natrium; gelbe Blätter (aus W.), F. 172°, K = 0,26. — *Trithiokohlensäureäthylester;* destilliert unzers. bei gewöhnlichem Druck, Kp. 241°, Kp_{11}. 109°, $D^{20}{}_4$. 1,149. — *Dithiocarbondiglykolsäure*, $(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)_2:CO$; entsteht aus dem K-Salz der $\alpha\Delta$-Dithiocarbonglykolsäure und chloressigsaurem Salz. K = 0,156. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 169—87. 26/2. Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen.* I. *Primäre, sekundäre und tertiäre Amine.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 1490; **1907**. I. 236. 337.) Nachzutragen u. zu berichtigen ist folgendes. *Pseudocumidin:* Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 1269,7 Cal., bei konst. Druck 1271,2 Cal., Bildungswärme +26,0 Cal. — *Benzylamin:* Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 969 Cal., bei konst. Druck 970 Cal., Bildungswärme +0,6 Cal. — *Camphylamin:* Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 1536,9 Cal., bei konst. Druck 1539,2 Cal., Bildungswärme +59,3 Cal. — *Trimethylamin:* Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 579,8 Cal., bei konst. Druck 580,8 Cal., Bildungswärme +12,6 Cal. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 395—432. März.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl, *Über die Konstitution der sich von dem Benzoylessigsäureäthylester ableitenden Azokörper.* Mischt man äquimolekulare Mengen von Phenylhydrazin u. Benzoylglyoxylsäureäthylester (S. 1035) in verd., essigsaurer oder alkoh. Lsg. miteinander, so scheidet sich ein *Additionsprod.* von der Zus. $C_{17}H_{18}O_4N_2$, weiße oder schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 89—90°, ab. Diese Additionsverb. färbt sich, selbst im trocknen Vakuum, rasch gelb und verwandelt sich endlich in ein Öl und ein Gemisch von Krystallen, welches sich dann durch Umkrystallisieren aus A. in citronengelbe Prismen vom F. 67—68° des *Monophenylhydrazons des Benzoylglyoxylsäureäthylesters*, $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(COOC_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, u. orangegelbe Nadeln oder Blättchen vom F. 169—170° des *1,3-Diphenyl-4-phenylhydrazopyrazolon-5*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:\overline{C\cdot C(C_6H_5):N\cdot N(C_6H_5)\cdot C}O$, zerlegen läßt. Rascher erhält man dieses

Gemisch, wenn man das Additionsprod. einige Zeit mit sd. Eg. behandelt. Das Monophenylhydrazon erhält man direkt durch Einw. von 1 Mol. Phenylhydrazin auf den Benzoylglyoxylsäureäthylester in Ggw. von Eg. in der Kälte, während bei der Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf den genannten Ester oder von 1 Mol. Phenylhydrazin auf das Phenylhydrazon in Ggw. von Eg. in der Hitze das Pyrazolonderivat entsteht.

Die Konstitution des Monophenylhydrazons ergibt sich aus seiner Identität mit dem *Benzolazobenzoylessigsäureäthylester* von STIERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2120; C. **88**. 1171). Beide Körper bilden bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und eines Tropfens H_2SO_4 nach BÜLOW und HAILER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 926; C. **1902**. I. 805) das gleiche Acetylderivat vom F. 150—151°. Vgl. hierzu BOUVEAULT und WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 134; C. **1904**. II. 588. — Umgekehrt beweist die erwähnte Identität, daß in den sich vom Benzoylessigester ableitenden Azokörpern keine wahren Azokörper, sondern Hydrazone vorliegen. Gestützt wird diese Hypothese noch durch die Tatsache, daß das oben genannte Acetylderivat vom F. 150—151°, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(COOC_2H_5):N \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$, nach BÜLOW u. HAILER bei der Reduktion mittels Zn u. H_2SO_4 Acetanilid liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 569—71. [11/3.*].) DÜSTERBEHN.

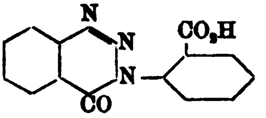
Hans Meyer, *Über die Verkettung aromatischer Aminosäuren.* Die *o-Aminobenzoylanthranilsäure* (*Anthranoylanthranilsäure*) (III.) kann zum Aufbau mehrfach verketteter Aminosäuren verwendet werden (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1451; C. **1906**. I. 1883). Beim Aufbau mittels Estern u. Chloriden entstanden entweder alkaliunlösliche, anhydridartige — wenn auch öfters schön krystallisierende — oder amorphe Substanzen. Daher verfuhr Vf. nach folgendem Prinzip: er führte die primäre Aminosäure in ihr Nitrobenzoylderivat über, reduzierte dieses, nitrobenzoylierte von neuem, reduzierte wieder und so fort. Er untersuchte hauptsächlich die mittels o-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen, weniger schwer l. Polyaminosäuren, die auch interessanten o-Kondensationen zugänglich sein konnten. Die Einführung des o-Nitrobenzoylrestes geschieht am besten nach SCHOTTEN-BAUMANN mit äth. Chloridlsg. u. dem Li-Salz der Aminosäuren (K-, Na- u. NH_4-Salz der Anthranoylanthranilsäure sind in k. W., zumal bei Ggw. von überschüss. Alkali zu schwer l.) bei Ggw. von viel H_2O; zur Reduktion der Nitroverbb. modifizierte er die Titanchlorürmethode von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 166. 1549; C. **1903**. I. 497; II. 145), indem er in kochender, alkoh. Lsg. mit 20%ig. $TiCl_3$-Lsg. reduzierte; diese Modifikation gibt besonders bei in W. schwer löslichen Substanzen bessere Resultate.

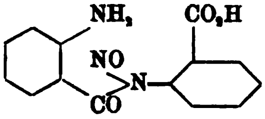
I. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ⟶ II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ⟶

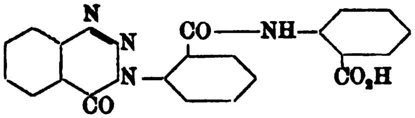
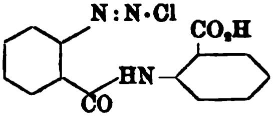
III. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ⟶ IV. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

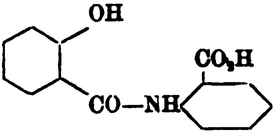
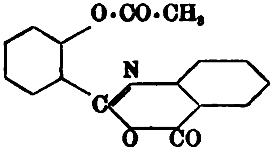
⟶ V. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Die zwei- u. dreikernigen Anthranoylanthranilsäuren sind gut krystallisierende Prodd., bei der Trianthranoylanthranilsäure scheint die Grenze der Krystallisierbarkeit erreicht zu sein. Salpetrige Säure verwandelt die mehrkernigen o-Aminosäuren in Derivate des n-Phenylphen-β-triazons (VI.):

VI. 

VII. 

VIII.  IX. 

X.  XI. 

es dürfte sich bei dieser Rk. als Zwischenprod. kein Diazoderivat bilden, da das Zwischenprod. der Lsg. intensiv gelbe Färbung verleiht u. nicht mit Phenolen und Aminen Farbstoffe bildet, sondern ein Nitrosoderivat der Imidgruppe (VII.) bilden, das unter Wasserabspaltung u. Ringschluß mit der Aminogruppe reagiert. Bei Verb. VI. ist gegenüber dem n-Phenylphen-β-triazon selbst die Festigkeit der Carbonylstickstoffbindung erhöht und der Zusammenhalt zwischen den doppelt gebundenen u. dem einfach gebundenen N gelockert, so daß sich bei der Ringsprengung durch Säuren eine Diazoverb. (IX.) bildet; bei weiterem Erhitzen entsteht ein Salicylsäurederivat (X.), das beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen H_2SO_4 in die Verb. XI. übergeht. Kocht man das Triazon bei Ggw. eines Reduktionsmittels ($TiCl_3$), so wird Benzoylanthranilsäure gebildet; beim Erhitzen bei Ggw. eines Amins (α-Naphthylamin) oder Phenols (β-Naphthol, SCHÄFFERsche oder R-Säure) wird der Diazorest im status nascens fixiert unter B. eines Azofarbstoffs (erster Fall der *Kuppelung von Phenolen mit Diazoverbb. in stark mineralsaurer, heißer Lsg.*); mit weniger rasch kuppelnden Phenolen (G-Säure) tritt keine Färbung auf; die Substanz kuppelt auch, wenn auch langsamer, beim Kochen mit Eg. und β-Naphthol. — Die Verb. VIII. wird wie n-Phenylen-β-triazon selbst beim Kochen mit Säuren nicht angegriffen und reagiert mit β-Naphthol nur sehr träge; dieser Unterschied im Verhalten zwischen VI. u. VIII. ist durch den Einfluß des Carboxyls in VI. bedingt.

Experimenteller Teil. *o-Nitrobenzoylanthranilsäure* (II.); durch Schütteln von in W. gelöstem, anthranilsaurem Kalium mit im gleichen Volumen Ä. gelösten o-Nitrobenzoylchlorid. Farblose, am Licht bald gelb werdende Krystalle (aus Toluolalkohol), F. 239°, sll. in A., fast unl. in W. und Toluol. — *Anthranoylanthranilsäure* (III.); farblose Nadeln, F. 203°. — Die Salze mit HCl (Nadeln), HNO_3 und H_2SO_4 krystallisieren gut und sind swl. in k. und säurehaltigem W. — *Methylester;* fast farblose, geruchlose Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 118—119°, swl. in Methylalkohol. — *o-Nitrobenzoylanthranoylanthranilsäure*, $C_{21}H_{15}O_6N_3$ (IV.); fast farblose Krystalle (aus 96%igem A.), F. 224° unter Gasentw., das nicht ganz reine Prod. färbt sich am Licht rot; bildet gern übersättigte Lsgg. — *Dianthranoylanthranilsäure*, $C_{21}H_{17}O_4N_3$ (V.); schwach gelbliche Nadeln (aus Amylacetat), F. 228° unter Gasentw., wird gleich darauf fest und zers. sich bei hoher Temperatur; wl. in Methylalkohol. — HCl-Salz; farblose Nadeln. — *o-Nitrobenzoyldianthranoylanthranilsäure*, $C_{28}H_{20}O_7N_4$ = $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; kreidiges, schmutzig weißes, krystallinisches Pulver (aus sd. Methylalkohol); zers. sich zwischen 170 und 200° unter Dunkelfärbung. — *Trianthranoylanthranilsäure*, $C_{28}H_{22}O_5N_4$ = $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; amorphe, flockige, schmutzigweiße Masse (aus Alkoholen oder Amylacetat), zers. sich beim Erhitzen ohne Schmelzpunkt. — *n-(Phenyl-o-carbonsäure-)phen-β-triazon*, $C_{14}H_9O_3N_3$ (VI.); aus dem Hydrochlorid oder Sulfat der Anthranoylanthranilsäure, verd. Mineralsäure u. $NaNO_2$. Farblose, dicke, oft in Gruppen vereinte Krystalle (aus Methylalkohol), F. 192° unter Zers.; ll. in h. Methylalkohol u. A., wl. in Bzl., unl. in

W.; explodiert beim Erhitzen, gibt, suspendiert in verd. HCl oder H_2SO_4, beim Kochen *o-Oxybenzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$ (X.); farblose Nadeln (aus A. + W.), F. 212°. — *Verb.* $C_{16}H_{13}O_5N$ (XI.); farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 154°, wl. in Methylalkohol. — *Benzoylanthranilsäure*, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 178°. — Azofarbstoff aus n-(Phenyl-o-carbonsäure-)phen-β-triazon mit β-Naphthol; rote Kryställchen mit goldigem Flächenschimmer (aus Eg.). — *Triazon* $C_{21}H_{14}O_4N_4$ (VIII.); farblose, am Licht bald gelblich werdende Krystalle (aus Methylalkohol), F. 201° unter Zers.; swl. in Methylalkohol. (LIEBIGs Ann. **351**. 267—82. [3/6. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.]) BLOCH.

Samuel Smiles u. **Thomas P. Hilditch**, *Campher-β-sulfinsäure und Camphorylsulfoniumbasen. Campher-β-sulfinsäure* wurde durch Reduktion von Camphersulfochlorid mit Zinkstaub dargestellt. Mischt man die S. mit einem Phenoläther und einem wasserentziehenden Mittel, so verhält sie sich ähnlich wie die aromatischen Sulfinsäuren und liefert Camphorylsulfoniumbasen. Die Sulfinsäure und die dargestellten Sulfoniumbasen sind stark linksdrehend, im Gegensatz zu der rechtsdrehenden Sulfosäure, aus der sie erhalten worden sind. Um festzustellen, ob diese Änderung

Molekulare Drehungen in wss. Lsg.

	Säure	Natriumsalz	Zinksalz
Campher-β-sulfonsäure	+48	+45,7	+71
Campher-β-sulfinsäure	—157	—138	—336

im Drehungsvermögen auf eine Strukturänderung im Campherkomplex zurückzuführen ist, wurde die Sulfinsäure reoxydiert und hierbei die ursprüngliche Sulfosäure und d-Camphoryl-α-disulfon erhalten. Die Vff. sind der Ansicht, daß die Drehungsänderung durch Umwandlung des sechswertigen Schwefels in vierwertigen bewirkt wird.

Campher-β-sulfochlorid. Campher-β-sulfonsäure wird mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. F. 67—68°; $[\alpha]_D^{22}$ = +30,0° (c = 9,998). — *Campher-β-sulfinsäure.* 20 g trockenes Camphersulfochlorid werden allmählich zu einer Suspension von überschüssigem Zinkstaub in 200 ccm absol. A. gegeben. — Zinksalz, $C_{20}H_{30}O_6S_2Zn$. Nadeln; ll. in k., wl. in h. W. $[\alpha]_D^{19}$ = —68,25° (c = 4,00 in W.). Die freie S., $C_{10}H_{16}O_3S$, bildet eine M. von farblosen Nadeln. F. 63—64°; ll. in W., A. und Ä. $[\alpha]_D^{19}$ = —72,7° (c = 1,606 in W.). — Natriumsalz, $C_{10}H_{15}O_3SNa, H_2O$. Farblose Prismen; sll. in W. und A. $[\alpha]_D^{19}$ = —58,2° (c = 0,885 in W.). — Silbersalz. Farblose Prismen; l. in W. Die Sulfinsäure reagiert leicht mit salpetriger S. und liefert nicht die erwartete Verb. $(RSO_2)_2NOH$, sondern eine *Verb.* $C_{20}H_{31}O_7NS_2$ (farblose Prismen, F. 137 bis 138°), die noch nicht näher untersucht worden ist. Bei der Oxydation der Sulfinsäure mit Kaliumpermanganat entsteht neben der ursprünglichen Sulfonsäure *d-Camphoryl-α-disulfon*, $C_{20}H_{30}O_6S_2$. Farblose Prismen aus A., F. 138°; unl. in k. W., wl. in k. A., ll. in Chlf., Bzl. und Eg. $[\alpha]_D^{22}$ = +30,6° (c = 2,028 in Chlf.). Liefert mit Alkali die Salze der Sulfin- und Sulfonsäure, mit Ammoniak Campher-β-sulfonsäureanhydramid.

Versetzt man eine k. Lsg. von camphersulfinsaurem Zink in konz. H_2SO_4 mit Anisol, so entsteht ein Salz des *Camphoryldianisylsulfoniums*. — Chloroplatinat, $(C_{24}H_{29}O_3ClS)_2PtCl_4$, unl. Nd., F. 166° unter Zers. $[\alpha]_D^{22}$ = —51,8° (c = 2,009 in Epichlorhydrin). — Dichromat, $(C_{24}H_{29}O_3S)_2Cr_2O_7$. Orangefarbiges, amorphes Pulver. F. 110° unter Zers.; unl. in W., wl. in A. Analog entsteht *Camphoryldiphenetylsulfonium*. — Chloroplatinat, $(C_{26}H_{33}O_3ClS)_2PtCl_4$. Hellbraunes, krystallinisches

Pulver. F. 152°; unl. in W.; ll. in Epichlorhydrin. $[\alpha]_D^{20} = -57,3°$ (c = 2,023 in Epichlorhydrin). — Dichromat, $(C_{26}H_{33}O_2S)_2Cr_2O_7$. Unbeständiges, orangefarbiges Pulver. F. 114° unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 35—36. 15/2.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 519—28. März. London. Univ. Coll. Organ.-chem. Lab.) Posner.

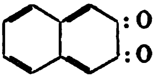
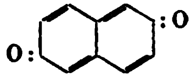
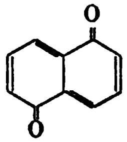
Charles Weimann, *Darstellung und Untersuchung der Camphoformylessig- und -α-propionsäure.* Nach Haller u. Couréménos (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1430; C. **1905**. II. 135) gibt die Einführung von aktivem Cyancampher in die α-Stellung des Propionsäureradikals Veranlassung zur B. von 2 Stereoisomeren. Die vorliegende Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, um festzustellen, ob diese Erscheinung auch beim *Formylcampher* eintritt, und ob es möglich sei, sie zu folgender Regel zu verallgemeinern: Jedesmal, wenn ein aktives Mol. durch das unsymm. C-Atom einer racem. Verb. fixiert wird, spaltet sich das entstehende Prod. in 2 Stereoisomere. — *Camphoformylessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_4$ (I.), aus Natriumformylcampher und Bromessigester in Ggw. von Toluol, weiße Krystalle aus PAe., F. 56° (Maquenneescher Block), $[\alpha]_D = +148°\ 15'\ 65''$, wird durch verd. Alkalilauge, verd. SS. und durch W. unter Druck rasch in Formylcampher und Glykolsäure zerlegt. — *Camphoformylessigsäuremethylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, weiße Krystalle aus PAe., F. 91° (Maquenneescher Block), Kp_{23}. 215°, in A., Ä., PAe. bedeutend schwerer l., als der Äthylester. $[\alpha]_D = +156°\ 32'\ 72''$, gleicht im übrigen dem letzteren. — *Camphoformylpropionsäuremethylester*, $C_{15}H_{22}O_4$, aus Natriumformylcampher und α-Brompropionsäuremethylester in Ggw. von Toluol, weiße Krystalle aus PAe. oder Holzgeist, F. 71,5°, steht in bezug auf Löslichkeit in der Mitte zwischen dem Camphoformylessigsäuremethyl- und -äthylester, $[\alpha]_D = +148°\ 10'\ 92''$, wird durch W. unter Druck in Formylcampher und Milchsäure zerlegt. Ein Stereoisomeres war nicht aufzufinden. — *Camphoformylpropionsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_4$ (II.), gelbes Öl, Kp_{20}. 205—215°, D^0. 1,078, $[\alpha]_D = +122°\ 34'$, erstarrt in Chlormethyl nicht.

I. $C_8H_{14}<\overset{C:CHO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5}{\underset{CO}{|}}$ II. $C_8H_{14}<\overset{C:CHO\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5}{\underset{CO}{|}}$

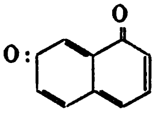
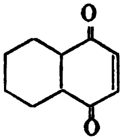
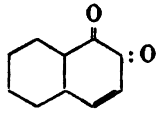
Aus den Drehungsvermögen der Camphoformylessig- u. -propionsäureester läßt sich folgender Schluß ziehen. Wenn das unsymm. C-Atom, welches z. B. in das Mol. des Camphoformylpropionsäuremethylesters eingeführt worden ist, eine racem. Verb. gebildet hat, so muß: 1. das mol. Drehungsvermögen dieser Verb. (393,68) identisch sein mit demjenigen des Camphoformylessigsäuremethylesters (393,12), welcher ein unsymm. C-Atom nicht enthält, 2. das $[\alpha]_D$ dieses Camphoformylpropionsäuremethylesters identisch sein mit demjenigen des isomeren Camphoformylessigsäureäthylesters. Beide Hypothesen treffen in der Tat zu. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 378—94. März.) Düsterbehn.

Richard Willstätter u. **Jakob Parnas**, *Über 2,6-Naphthochinon. XI. Mitteilung über Chinoide* (X. Mitteilung S. 44). In der Naphthalinreihe sind außer den bekannten zwei Einkernchinonen noch weitere vier Chinone (Diketone mit Äthylenbindungen im Ring) möglich (darunter drei Zweikernchinone). Ein Chinon, das den O auf die beiden Hälften des Naphthalins verteilt enthält, entsteht, wenn man auf reines 2,6-Dioxynaphthalin, suspendiert in trockenem Bzl., scharf getrocknetes, dunkelfarbiges, feinpulveriges, überschüssiges Bleisuperoxyd einwirken läßt. Die Vff. bezeichnen es als *amphi-Naphthochinon* (II.). In physikalischer Hinsicht zeigt es Ähnlichkeit mit den o-Chinonen; in seinem chemischen Verhalten hat es wie die Benzochinone und das analog konstituierte Diphenochinon größte Neigung, sich in das aromatische System umzuwandeln. Beweisend für seine Konstitution

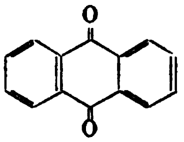
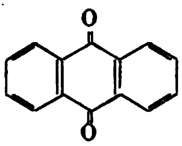
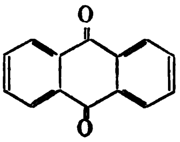
ist die Reduktion zum 2,6-Dioxynaphthalin (mit sehr verd. HJ in der Kälte); mit schwefliger Säure, Aluminiumamalgam oder mit Zn u. H_2SO_4 gibt es entsprechend den *α,β*-ungesättigten Ketonen sofort ausschließlich hochmolekulare, amorphe Prodd. — Vom p- und o-Naphthochinon unterscheidet sich die amphi-Verb. durch weit

I.  II.  III. 

kräftigere Oxydationswirkung; es setzt aus verd. HJ in der Kälte sofort Jod in Freiheit, bläut kräftig Guajacharztinktur, oxydiert Hydrocoerulignon zu Coerulignon, bläut $Fe_3(FeCy_6)$, färbt Hämatoxylin in k. alkoh. Lsg. rot und oxydiert schweflige Säure. In diesen Rkk. zeigt sich ein großer Unterschied zwischen den Chinonen auf der einen Seite, die den Benzolring oder den zweifachen Ring des Diphenyls oder den kondensierten Doppelring des Naphthalins vollständig chinoid enthalten und andererseits den Chinonen, in denen eine chinoide Äthylenbindung zugleich einem aromatischen Kern angehört und die Meinung von der treuen Analogie der Chinone in der Naphthalin- und Benzolreihe muß korrigiert werden. Die amphi-Verb. (II.) ist wirklich naphthochinoid, *α*- u. *β*-Naphthochinon V. u. VI. aber sind

IV.  V.  VI. 

keine vollständigen Chinone, die schwächere Tendenz bei ihnen, in das aromatische System überzugehen, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die an sich unbeständige Atomgruppierung von p- und o-Chinon stabil gemacht wird durch den aromatischen Kern, an den sie in o-Stellung angegliedert sind. Das Gleiche gilt für das *Anthrachinon*, das so die Chinonmerkmale eingebüßt hat und ein einfaches Diketon geworden ist. Die drei Formeln:

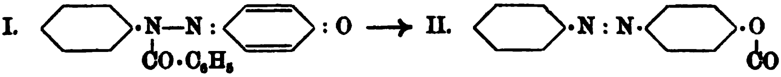
  

halten die Vff. für identisch. — Ist *α*-Naphthochinon ein unvollständiges Chinon, so muß *as-α-Tetrahydronaphthochinon* als vollständiges Naphthochinon dem p-Benzochinon ähnlicher sein; tatsächlich stimmt es mit Benzochinon im Verhalten gegen HJ überein, die Rkk. mit Guajacharz und Hydrocoerulignon bleiben indessen aus.

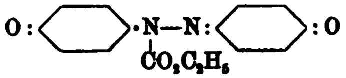
Experimenteller Teil. *2,6-Dioxynaphthalin*, *amphi-Dioxynaphthalin;* zur Darst. erhitzt man 80 g Dinatriumsalz der SCHÄFFERschen *β*-Naphtholsulfosäure mit 240 g KOH auf 320° u. dann 15 Min. auf 320—350°. Rhombenförmige Tafeln, manchmal lanzettähnliche und sägeförmige Aggregate (aus W.), erweicht bei 215°, F. 218° (korr.), ll. in h. W., 1 l W. von 14° löst 1,08 g, sll. in k. A., Holzgeist, Aceton und Eg., ll. in Ä., wl. in Bzl., unl. in PAe.; die Lsg. in Alkalilauge ist anfangs farblos, stark blau fluorescierend; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; reizt die Schleimhäute lebhaft. — *Dimethyläther*, $C_{12}H_{12}O_2$ = $C_{10}H_6(OCH_3)_2$; aus der methylalkoh. Lsg. mit Dimethylsulfat und NaOH. Rhombenförmige, nerolin-

artig riechende Blättchen (aus Bzl.), längliche Tafeln (aus A.), F. 150°, ll. in Bzl., Aceton und h. A., wl. in Ä., l. in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; die Lsg. färbt sich an der Luft vorübergehend grün, dann wieder gelb. — *2,6-(amphi-)Naphthochinon*, $C_{10}H_6O_2$ (II.); gelbrote, kleine, geruchlose, nicht flüchtige, wochenlang haltbare Prismen; bei 130—135° schlägt die Farbe plötzlich in Grau um, danach ist das Prod. mit grüner Farbe in Alkali l.; zwl. in Bzl. und Chlf., die Lsg. in Chlf. zers. sich in einigen Stunden, die Lsg. in Bzl. ist tagelang unverändert haltbar; beim Kochen der Lsg. aber bildet sich ein unl. Prod.; swl. in Ä., unl. in Gasolin, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Eg. und Pyridin unter sofortiger Zers.; wird von W. und verd. Säuren schnell zers. unter B. eines amorphen, weißen, sich in Alkalien mit smaragdgrüner Farbe lösenden und an der Luft O aufnehmenden Körpers; ähnlich wirkt wasserfreies $CuSO_4$ auf die benzolische Lösung. Konz. H_2SO_4 färbt dunkelblau, ohne zu lösen, starke HNO_3 löst mit tief orangegelber Farbe; Alkalien verwandeln das Chinon in ein grünes, unl. Prod. Das Chinon oxydiert 1,4-Dioxynaphthalin zum α-Naphthochinon. — *amphi-Naphthochinhydron*, $C_{20}H_{14}O_4$; aus amphi-Naphthochinon in benzolischer Lsg. u. überschüssigem, äth. Dioxynaphthalin; entsteht auch bei unvollständiger Oxydation des 1,6-Dioxynaphthalins mit PbO_2 oder bei Anwendung von schlechtem PbO_2 oder bei Einw. von Ag_2O auf die äth. Lsg. von 1,6-Dioxynaphthalin. Traubenförmige Aggregate von dunkelblaugrünen, mkr. Nädelchen; entfärbt sich bei 124—125°, ohne zu schmelzen; unl. in Ä., l. in verd. NaOH mit grüner Farbe; wird durch A., W., Sodalsg. und Säuren oder in benzolisch-äth. Lsg. in ungefärbte, hochmolekulare Prodd. verwandelt; bläut Guajacharzlg., oxydiert verd. HJ aber nicht. — *Diacetylverb. des 2,6-Dioxynaphthalins*, F. 173°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1406—15. 13/4. [14/3.] Zürich. Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums.) Bloch.

Richard Willstätter und **Hans Veraguth**, *Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyazoverbindungen.* (XII. Mitteilung über Chinoide; XI. Mitteilung s. vorst. Ref.) Schüttelt man die trockene äth. Lsg. des Chinonbenzoylphenylhydrazons mit pulverförmigem KOH in der Kälte, so wandert die Benzoylgruppe an den Sauerstoff:



Desgleichen lagert sich das Acetylphenylhydrazon beim Digerieren mit KOH in sd. äth. Lsg. um in Acetyloxyazobenzol, und im Chinoncarboxäthylphenylhydrazon (III.) wandert bei Berührung der äth. Lsg. mit trockenem KOH in der Kälte die Carboxäthylgruppe an den O der p-Stelle. Diese Umlagerung scheint eine allgemeine Rk. zu sein, sie bedeutet die Änderung des Ortes einer Gruppe zugleich mit der Verschiebung der Doppelbindungen; die Acyle wandern wie der H desmotroper Verbb.

III. 

Wahrscheinlich zeigt das Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung in das stabilere Oxyazobenzol. Diese Beobachtungen sprechen entschieden gegen die Auffassung, daß im freien Oxyazobenzol das Hydrazon vorliege. Für die Annahme von Farmer und Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3089; C. **1900**. I. 109), daß sich beim Ansäuern der Salze des Oxyazobenzols dieses sofort in die chinoide Verb. verwandelt, und Wanderung der Reste von O an den N eintritt, war beim Erhitzen in Eg.-Lsg. kein Anhalt zu finden. Die von Mc Pherson (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2414; Amer. Chem. Journ. **22**. 364; C. **95**. II. 1079; **1900**. I. 30) hinsichtlich der Konstitution der Oxyazoverbb. abgeleiteten Folgerungen

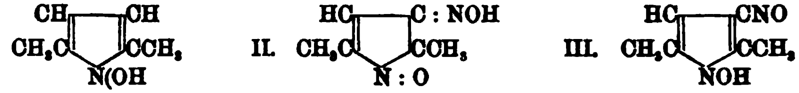
verlieren an Beweiskraft, insoweit es sich zeigt, daß eine Umlagerung an acylierte Phenole eintritt, noch ehe es zur Verseifung kommt.

Experimenteller Teil. *p-Benzochinonbenzoylphenylhydrazon* (I.) ist dimorph; bildet hellgelbe Prismen, die sich beim Übergießen mit Ä. oder bei ca. 100°, langsam schon beim Aufbewahren, in rotgelbe, rhomboederförmige, fast kubische Krystalle verwandeln, F. 171°. — *Benzoyloxyazobenzol*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$ (II.); derbe, gelbrote Prismen (aus Ä.), F. 138°. — *Acetyloxyazobenzol;* orangefarbige Blättchen (aus A.), F. 84—86°. — *Phenylhydrazidoameisensäureäthylester;* dünne, sechsseitige Tafeln, F. 24—25°. — *p-Benzochinoncarboxäthylphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (III.); aus Chinon in 10%igem A. und salzsaurem Phenylhydrazidoameisensäureester. Flache, abgestumpfte Prismen von gelber bis chrysoidinähnlicher Farbe mit hellblauem Oberflächenglanz (aus Bzl. + Lg. oder A.), F. 96—97°; sll. in h. A. mit orangeroter Farbe, zll. in k. A., l. in Ä., sll. in Bzl., Chlf. u. Eg., ll. in h. Lg.; die Lsgg. sind orangerot; wird von Phenylhydrazin in der Kälte unter N-Entw. reduziert. — *Carboxäthyloxyazobenzol*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, entsteht auch aus Oxyazobenzolnatrium und Chlorkohlensäureester; vierseitige, orangerote Prismen mit stumpfen Pyramidenendflächen, F. 82—83°, ll. in Ä. und h. Lg., l. in Bzl., sd. A. und Chlf., l. in k. Eg.; die Lsgg. sind gelb; ist beständig gegen Phenylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1432—37. 13/4. [25/3.] Zürich. Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnik.) BLOCH.

J. **Merunowicz** und J. **Zaleski**, *Über die Reduktion der Derivate des Blutfarbstoffes mittels Zn und HCl.* Vff. zeigen, daß saure Lsgg. von *Mesoporphyrin* durch Zinkstaub sich entfärben lassen, und in den entfärbten Lsgg. unter Einw. von Sauerstoff der Luft das Mesoporphyrin wieder regeneriert. Am besten vollzieht sich die Entfärbung, wenn zu 1 g Mesoporphyrin in 100 ccm 50%iger Essigsäure gel. etwa 50—70 ccm HCl (D. 1,19) und ca. 20—30 g Zinkstaub zugefügt werden. Man kann auch ein Gemisch von aliquoten Teilen von Weingeist, Essig- u. Salzsäure anwenden. Schon in der Kälte wird die Lsg. in ca. 10—30 Sekunden schwach gelb bis farblos. Nach Abfiltrieren nimmt die farblose Lsg. alsbald an der Luft eine intensive Färbung an; sie färbt sich erst gelb, dann gelbbraun und zuletzt braunrot. Spektroskopisch zeigen die gelben Lsgg. den Urobilinstreifen, in braunroten treten außerdem auch Absorptionsstreifen von saurem Porphyrin auf. Die braunrote Lsg. wurde im Überschuß mit NaOH versetzt, mit $(NH_4)_2S$ gefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert, nach Verdrängen von H_2S der Farbstoff mit Lauge gefällt und mit W. gewaschen, oder der Farbstoff ohne Anwendung von $(NH_4)_2S$ durch Lösen in schwachem und Fällen mit starkem NH_3 gereinigt. Der so gewonnene rote Farbstoff löst sich leicht in schwacher HCl, nach Zusatz von starker HCl krystallisiert er in kleinen Nadeln. Die Identität dieser Krystalle mit Mesoporphyrin ist durch Darst. seines Äthyläthers (dünne Plättchen, F. 203—204°) geführt worden. Zurückgewonnen wurden ca. 30% des ursprünglichen Mesoporphyrins. — Auch das *Hämatoporphyrin* wird, in gleicher Weise mit Zinkstaub in sauren Lsgg. behandelt, entfärbt, worauf unter Einw. der Luft ein Gemisch farbiger Körper entsteht. Aus diesem läßt sich das rote Porphyrin isolieren, dessen Absorptionsstreifen sowohl in sauren wie alkal. Lsgg. mit denen des Hämatoporphyrins identisch sind. — Ein Molekül von Mesoporphyrin absorbierte nach Entfärben durchschnittlich 1,8 Atome Sauerstoff aus der Luft. Wahrscheinlich enthalten also die neuen Leukoverbb. im Verhältnis zu den entsprechenden Porphyrinen, aus welchen sie entstanden sind, je 2 O weniger oder wahrscheinlicher 4 H mehr. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 729—33. Okt. 1906. [Juli.] Dublany, Chem. Lab. der landwirtsch. Akademie.) RONA.

A. **Angeli** u. G. **Marchetti**, *Untersuchungen über die Oxypyrrole* (vgl. S. 732).

Das KNORRsche *Dimethyloxypyrrol* (Formel I.) liefert mit HNO_2 das entsprechende *Nitrosoprod.* [Formel II. oder (weniger seinem Verhalten entsprechend) die tautomere Formel III]. Dieses wird leicht hydrolysiert u. liefert z. B. das bisher nicht

I., II., III.


isolierte *Dioxim* eines *Ketons*, $CH_3COCH_2C(NOH)C(NOH)CH_3$, gibt bei Ggw. von Hydroxylamin das entsprechende *Trioxim*, $CH_3C(NOH)CH_2C(NOH)C(NOH)CH_3$, das sich identisch erwies mit dem von ANGELI, ANGELICO und CALVELLO (Gaz. chim. ital. **33**. II. 270; C. **1904**. I. 40) aus Nitrosodimethylpyrrol durch Hydroxylamin dargestellten Prod. Dasselbe liefert leicht unter Austritt von W. das Anhydrid der Formel IV., woraus sich seine Konstitution ergibt. Das Na-Salz des Nitrosopyrrols bildete mit Benzoylchlorid das *Benzoylprod.* des oben erwähnten *Dioxims*, $CH_3COCH_2 \cdot C(NOCOC_6H_5)C(NOCOC_6H_5)CH_3$. Säuert man die wss., gelbe Lsg. des Na-Salzes mit wenig verd. H_2SO_4 an, so verliert das zunächst entstehende Keton sogleich 1 Mol. W. unter B. eines farblosen der Ausgangsverb. isomeren Prod. V.

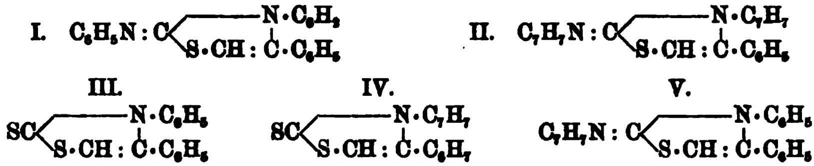
IV., V.

Experimenteller Teil. *Nitrosoprod.*, $C_6H_8O_2N_2$ (Formel II.). B. Zu einer äth. Lsg. von Oxydimethylpyrrol (1 Mol.) fügt man 1 Atom Na, gel. in absolutem A., und darauf unter Eiskühlung 1 Mol. Amylnitrit, fügt wasserfreien Ä. hinzu, filtriert, und zers. mit der ber. Menge Weinsäure. Lange, orangene Nadeln, gegen 80° sich zers., ohne F., sll. in W. und A., wl. in Bzl. — *Trioxim*, $C_6H_{11}O_3N_3$. B. beim Erhitzen einer wss., stark alkal. Lsg. des Na-Salzes mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Durchleiten von CO_2, worauf nach Zusatz von überschüssigem K_2CO_3 mit Ä. extrahiert und der Ätherrückstand mit Bzl. behandelt wird. In Lsg. geht dabei das *Anhydrid* des *Trioxims*, $C_6H_9O_2N_3$ (IV.), aus wenig sd. W. farblose Nadeln, F. 83°, die nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht ein *Monobenzoylprod.*, $C_6H_8O_2N_3(COC_6H_5)$, Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 106° geben. — Das Na-Salz des Nitrosoderivats liefert (1 g) in 10%ig. NaOH-Lsg. mit (je 2 ccm) C_6H_5COCl die *Verb.* $C_{20}H_{16}O_5N_2$, farblose, glänzende Blättchen (aus A.), F. 169°. Die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit 25%ig. H_2SO_4 das bereits von ANGELICO beschriebene u. durch diese Synthese in seiner Struktur bestätigte *Isoxazol*, $C_6H_8O_2N_2$, Krystalle (aus PAe.), F. 117°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**. I. 271—75. 3/3.* Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. d. K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

R. von Walther, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe.* (Vgl. TRAUMANN, LIEBIGS Ann. **249**. 31; C. **89**. I. 72.) Bromacetophenon kondensiert sich mit aromatischen Thioharnstoffen leicht durch $^1/_2$—1-stünd. Erhitzen in sd. A. unter Wasseraustritt zu den Hydrobromiden der entsprechenden Diaryliminoarylthiazolinbasen, die mit NaOH frei zu erhalten sind. Durch Erhitzen derselben mit wss. HCl im Druckrohr entstehen die entsprechenden Oxythiazoline nicht; dagegen erfolgt mit CS_2 Abspaltung von Senföl und B. von Thiothiazolinen.

Experimentelles (mit **H. Greifenhagen**). Aus Diphenylthioharnstoff: *β, N-Diphenyl-μ-iminophenylthiazolin*, $C_{21}H_{16}N_2S$ = I.; lange, asbestähnliche Nadeln (aus A.); ziemlich kräftige Base, ll. in HCl. — $C_{21}H_{16}N_2S \cdot HBr$, Prismen (aus A.), F. 276°. — $(C_{21}H_{16}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, hellbrauner, krystallinischer Nd. — Pikrat, $C_{21}H_{16}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Prismen (aus A.), F. 173°. — Aus Di-p-tolylthioharnstoff:

β-Phenyl-N,p-tolylimino-N,p-tolylthiazolin, $C_{23}H_{20}N_2S$ = II.; lange, asbestähnliche Nadeln (aus A.), F. 188°; ll. in HCl, aber schwächer basisch als Diphenyliminophenylthiazolin. — Das HCl-Salz läßt sich aus der wss. salzsauren Lsg. der Base



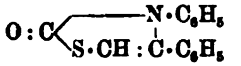
nicht erhalten; zur Darst. erhitzt man die Base mit alkoh. HCl im Rohr auf 130°; durchsichtige Prismen, F. 235°. — HBr-Salz, Nädelchen (aus A.), F. 242°. — Platindoppelsalz, bräunlicher, krystallinischer Nd. — Base I. gibt bei 4-stünd. Erhitzen mit überschüssigem CS_2 im Rohr auf 400° *β,N-Diphenyl-μ-thiothiazolin*, $C_{15}H_{11}NS_2$ = III.; weiße Nädelchen (aus A.), F. 148°; ll. in A., Ä. und Eg., sll. in Bzl., Chlf. und CS_2. Äußerst schwache Base; löst sich nur in konz. SS. und wird aus diesen Lsgg. durch W. wieder gefällt. Verss., die Verb. durch Oxydationsmittel (Chlor- und Bromwasser, Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat) in das entsprechende Oxyderivat überzuführen, schlugen fehl. — Base II. gibt mit CS_2 bei 180—200° *β-Phenyl-N-p-tolyl-μ-thiothiazolin*, $C_{16}H_{13}NS_2$ = IV.; Nädelchen (aus A.), F. 146°; Löslichkeit und Verh. zu Oxydationsmitteln wie bei III.

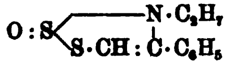
Aus Phenyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon können *β-N-Diphenylimino-μ-p-tolylthiazolin* u. das isomere *β*-Phenyl-N-tolyl-*μ*-phenylthiazolin entstehen; es wurde jedoch nur das erstere, $C_{22}H_{18}N_2S$ = V., sicher nachgewiesen; Nädelchen (aus A.), F. 209°. Gibt mit CS_2 im Rohr bei 200—220° neben p-Tolylsenföl und Di-p-tolylthioharnstoff Diphenyl-*μ*-thiothiazolin (Konstitutionsbeweis). — Aus Di-o-tolylthioharnstoff: *β-Phenyl-N-o-tolylimino-μ-o-tolylthiazolin*, $C_{23}H_{20}N_2S$; farblose Blättchen (aus PAe.), F. 120°; sll. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl., Eg., weniger leicht in PAe.; ll. in Säuren. — $(C_{23}H_{20}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, hellbraunes Pulver. — Pikrat, $C_{23}H_{20}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 208°. — Durch 6-stünd. Erhitzen mit CS_2 auf 220° entsteht *β-Phenyl-N-o-tolyl-μ-thiothiazolin*, $C_{16}H_{13}NS_2$; silberglänzende Blättchen (aus A.), F. 146°; sll. in Chlf., CS_2, Bzl., ll. in A., Ä., Eg., etwas schwerer in PAe. Äußerst schwache Base, l. in konz. SS. und aus diesen Lsgg. durch W. wieder fällbar. — Aus Di-m-tolylthioharnstoff: *β-Phenyl-N-m-tolylimino-μ-m-tolylthiazolin*, $C_{23}H_{20}N_2S$; Nädelchen (aus A.), F. 103°; ll. in A., sll. in Eg.; weniger basisch und in HCl schwerer l. als die o-Verb. — $(C_{23}H_{20}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, bräunlich. — Durch 3—7-stünd. Erhitzen mit CS_2 auf 180—220° entsteht das schwer zu reinigende *β-Phenyl-N-m-tolyl-μ-thiothiazolin*, $C_{16}H_{13}NS_2$; weiße Nädelchen (aus A. oder Eg.), F. 195°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 187—99. 26/2. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Bloch.

R. von Walther u. H. Greifenhagen, *Einwirkung von Bromacetophenon auf Senföle und Thiourethane.* Das aus dem Kondensationsprod. des Diphenylthioharnstoffs mit Bromacetophenon mittels HCl nicht darstellbare *β*,N-Diphenyl-*μ*-oxythiazolin (I.) (vgl. vorstehendes Ref.) entsteht aus Phenylsenföl und Bromacetophenon, aber nur bei Ggw. von A., der sich an der Rk. beteiligt. Zunächst bildet sich ein Thiourethan, $R \cdot NCS + C_2H_5OH = R \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$; dieses gibt mit Bromacetophenon unter B. von C_2H_5Br ein durch Wasserabspaltung in das entsprechende Oxythiazolin überführbares Sulfid, $R \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5 + Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = R \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_2H_5Br$. Die Isolierung dieses Sulfids gelang beim o-Tolylderivat.

Zur Darst. von *β,N-Diphenyl-μ-oxythiazolin*, $C_{15}H_{11}ONS$ = I., erhitzt man eine

alkoh. Lsg. von Phenylsenföl und Bromacetophenon im Rohr auf 110° oder kocht letzteres $^1/_2$ Stunde mit Phenylthiourethan in A.; Prismen (aus A. u. Eg.), F. 124°; sll. in CS_2, Chlf., Ä. u. Bzl., ll. in A., swl. in PAe., unl. in W. Äußerst schwache Base; fast unl. in h. verd. HCl, swl. in konz. SS.; die Lsgg. dissoziieren mit W. — Die *Tolylsenföle* sind aus den Ditolylthioharnstoffen mittels Mineralsäuren (wss., gasförmige oder alkoh. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) auch bei Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel nur mit geringer Ausbeute erhältlich; bessere Resultate erzielt man durch 4-stünd. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 140—150°. 80% Ausbeute erhält man durch 5—10 Minuten langes Erhitzen des Ditolylharnstoffs mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückfluß.

I. 

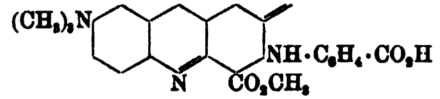
II. 

β-Phenyl-N,p-tolyl-μ-oxythiazolin, $C_{16}H_{13}ONS$ = II., entsteht durch 2-stünd. Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Bromacetophenon u. A. im Rohr auf 110° oder aus p-Tolylthiourethan und Bromacetophenon in sd. A.; Nädelchen (aus A. und Eg.; der Eg. entwässert Reste des Zwischenprod.), F. 130,5°; sll. in CS_2, Bzl., Ä. und Chlf., ll. in A., Eg., PAe.; etwas l. in sd., unl. in k. W.; wl. in konz. HCl. — *β-Phenyl-N,m-tolyl-μ-oxythiazolin*, $C_{16}H_{13}ONS$, aus m-Tolylthiourethan und Bromacetophenon; Nädelchen (aus A.), F. 123°; sll. in CS_2, Chlf., Bzl., ll. in A. und Ä., wl. in PAe. L. in konz. SS., daraus durch W. fällbar. — o-Tolylthiourethan gibt beim Erwärmen mit Bromacetophenon das beständige *Sulfid*, $C_{16}H_{15}O_2NS$ = $C_7H_7\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$; Nädelchen (aus A.), F. 138°; l. in w. NaOH zu einer gelben Fl., aus der verd. H_2SO_4 einen gelben Nd. fällt. Durch 15-stünd. Stehen mit konz. H_2SO_4 oder längeres Kochen mit Eg. entsteht *β-Phenyl-N,o-tolyl-μ-oxythiazolin*, $C_{16}H_{13}ONS$; weiße Krystalle (aus Eisessig), F. 109°; sll. in CS_2 und Chlf., ll. in A. und Eg., l. in konz. Säuren. Mit w. konz. H_2SO_4 gibt es schwefelsaures o-Toluidin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 201—11. 18/3. [Februar.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Eug. Grandmougin u. Ernst Bodmer, *Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 201; C. **1906**. II. 286; DRP. 166679; C. **1906**. I. 620.) *Prune pur* kondensiert sich mit Anilin und dessen Derivaten nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O_5N_2 + RNH_2 = C_{16}H_{12}O_5N_2\cdot NHR + H_2,$$

wobei ein Teil des Farbstoffs zum Leukoprod. reduziert wird, die Ausbeute daher durch Durchblasen von Luft durch die Schmelze verbessert wird. — Die *Verb.* $C_{23}H_{19}O_7N_3$ (Formel nebenstehend) entsteht durch Erhitzen von 14 g Prune, 6 g m-Aminobenzoesäure, 6 g Natriumacetat und 40 g Eg. auf 100—120°, bis eine Probe eine rotviolette Schwefelsäurelsg. gibt; glänzende, grüne Krystalle (aus verd. Eg.), l. in Alkalien; gibt beim Färben grünblaue Chromlacke. — *Verb.* $C_{22}H_{18}O_7N_4$ aus Prune und m-Nitroanilin, goldglänzende Krystalle, unl. in Alkalien. — Dargestellt wurden ferner die Kondensationsprodd. von Prune mit p-Aminobenzoesäure, Anthranilsäure, p-Nitroanilin, sowie von *Corein* mit Anilin, m-Nitroanilin und m-Aminobenzoesäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 199. 26/2. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.



Zd. H. Skraup und **K. Kaas**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ovalbumin.* (Vgl. H. SCHIFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1354; C. **96**. II. 183; SKRAUP, HÖRNES, Monatshefte f. Chemie **27**. 631; C. **1906**. II. 1206; SKRAUP, Monatshefte f. Chemie **27**. 653; C. **1906**. II. 1207.) Desamidoalbumin, das aus krystallisiertem Ovalbumin und HNO_2 gewonnen wird, unterscheidet sich in der Zus. vom Ovalbumin dadurch, daß S- und P-Gehalt höher sind. Bei den drei Desamidoverbb. aus Casein, Glutin und Ovalbumin ist das C-, H- u. N-Verhältnis nahezu gleich geblieben, beim Casein der O-Gehalt erhöht, beim Glutin und beim Ovalbumin auch der O so gut wie unverändert. Desamidoglutin wird in etwa derselben Menge erhalten, wie das Ausgangsmaterial, vom Casein erhält man rund 70%, vom Ovalbumin 44%. Beim Glutin erfolgt also sicher keine Spaltung, beim Casein ist eine solche nicht auszuschließen, beim Albumin ist sie sehr wahrscheinlich. Von Interesse ist, daß Desamidoalbumin die Rk. auf leicht abspaltbaren Schwefel, die Rkk. nach MOLISCH mit α-Naphthol und Thymol auf den Kohlehydratrest noch sehr deutlich liefert, während die MILLONsche Rk. auf Tyrosin nicht und die Biuretrk. vielleicht nicht eintritt. Nach der Hydrolyse des Desamidoalbumins mit verd. H_2SO_4 ist Lysin nicht nachzuweisen, während bei gleicher Behandlung des unveränderten Albumins Lysin (3,5%) gefunden wurde. Histidin fanden die Vff. in beiden Fällen in annähernd gleichen Mengen, Arginin (nach KOSSEL-KUTSCHER) in beiden Fällen nicht. Da Desamidoalbumin wahrscheinlich durch gleichzeitige Spaltung entsteht, wäre es nicht ausgeschlossen, daß jener Teil des Albumins, der die Desamidoverb. liefert, überhaupt kein Lysin enthält.

Salzfreies Ovalbumin enthält 52,99% C, 7,26% H, 15,5% N, 1,4% S, 0,84% P und 22,01% O. — *Desamidoalbumin*, aus dem nicht denaturierten Gemisch von Ovalbumin und Ammoniumsulfat mit $NaNO_2$ u. Eg.; enthält 51,14% C, 6,94% H, 14,88% N, 2,25% S, 2,38% P u. 23,61% O. Gelblich, leicht stäubend, fast unl. in W., l. in Alkalien beim Erwärmen mit braungelber Farbe; färbt sich beim Erwärmen mit verd. HNO_3 satt gelb; bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 entstehen Histidin und Leucin. — K-Salz; braunes Pulver. — *Lysin.* $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2\,HCl$; F. 200° nach schwachem Sintern. — $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$; zu Sternen vereinigte Nädelchen (aus h. W.), zersetzt sich bei 252° unter Verpuffung, wl. in A. (LIEBIGs Ann. **351**. 379—89. [18/6. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) BLOCH.

Physiologische Chemie.

O. Neumann, *Die Beziehungen zwischen dem Eiweißgehalt der Gerste, der Malzausbeute und dem Extraktgehalte des Malzes nach dreijährigen Versuchen.* In Ergänzung früherer Referate (Wchschr. f. Brauerei **22**. 98. 489; C. **1905**. I. 887; II. 1134) seien hier folgende Ergebnisse nachgetragen. Nach den vorgenommenen Analysen steht der Eiweißanteil der Gersten in keinerlei Beziehung zu ihren Fett- und Aschengehalten. Weder günstige, noch ungünstige Witterungsverhältnisse während der etwa 102—110 Tage dauernden Vegetationsperiode der Gerste haben Einfluß auf die Höhe ihres Fett- oder Aschengehaltes, diese sind sehr konstant u. werden auch durch künstliche Düngerbeigaben nicht verändert. Diejenigen Gersten gewährleisten die höchsten Extraktausbeuten, welche eiweißarm sind, bei denen die Eiweißarmut zugleich mit bauchigem, vollem Korn verknüpft ist. Von Gersten mit gleichem Eiweißgehalt geben die im Korn volleren u. schwereren auch höhere Extraktausbeute. Auch eiweißarme Gersten können Malze mit relativ niedrigem Extraktgehalt liefern, sofern sie flach im Korn sind, ein mäßiges 1000-Korngewicht und mangelhafte Sortierung besitzen. Bei der Vermälzung eiweißreicher Gersten werden die Kohlehydrate stärker veratmet, ihre stofflichen Verluste beruhen neben

der intensiveren Atmung zugleich auf der Überführung der Substanz in die Wurzeln. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Bauerei in Berlin **9**. [1906.] 342—48.) PROSKAUER.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über ein neues, durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid, das Bakankosin, isoliert aus den Samen einer Strychnosart von Madagaskar*. (Vgl. LAURENT, S. 1339). Zur Darst. des Bakankosins entfettet man die geschälten, mittelfein pulverisierten Samen von Strychnos Bakankoin durch Ä., erschöpft sie durch sd. 95%ig. A., destilliert den A. im Vakuum in Ggw. von etwas $CaCO_3$ ab, nimmt den Rückstand in W. auf, filtriert, vergärt die Saccharose durch Hefe, filtriert nach 24 Stunden von neuem, engt das Filtrat zur Sirupkonsistenz ein und reinigt das sich abscheidende Bakankosin durch Umkrystallisieren, zum Schluß aus 4 Tln. sd. W. Das Bakankosin bildet große, farb- u. geruchlose, luftbeständige Krystalle von bitterem Geschmack, die bei 115—120° 4,81% W. verlieren, F. 157°, nach dem Wiedererstarren ca. 200° unscharf, zl. in k., weit leichter in h. W. u. A., swl. in Essigester, fast unl. in Ä., $[\alpha]_D$ der lufttrocknen Substanz = —195,4° (0,4794, bezw. 0,5443 g gel. in 25 ccm W.), der wasserfreien Substanz = —205,2°. Das Glucosid ist N-haltig; durch sd. verd. Mineralsäuren wird es langsam, durch Emulsin außerordentlich langsam unter B. von d-Glucose hydrolysiert. — Das Bakankosin scheint ungiftig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 575—77. [11/3*.].) DÜSTERBEHN.

M. Raciborski, *Über die Assimilation der Stickstoffverbindungen durch Pilze*. Als Hauptergebnisse der ausführlichen Arbeit (bezüglich der Einzelheiten cf. Orig.) sind folgende Punkte hervorzuheben. Nitrite werden durch verschiedene Pilze in neutraler Nährlsg. assimiliert, sie wirken hingegen tötend auf Pilze, die in saurer Lsg. leben. Ebenso wirken natürlich Nitrate auf stark reduzierende, in saurer Nährlsg. lebende Pilze. Mit Nitraten oder Ammoniumsalzen ernährte Pilze werden durch Zusatz verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel verschieden beeinflußt. Die hemmende Wrkg. liegt in manchen Fällen in extracellularen chemischen Umsetzungen, in anderen Fällen dagegen in verschiedener Beeinflussung der intracellularen Assimilation. Weder Hydroxylamin — noch Hydrazinsalze sind allgemein als Plasmagifte zu bezeichnen, sie werden sogar durch mehrere Pilze assimiliert. Der Assimilation des Stickstoffes der Aminosäuren geht deren Desamidierung voran. Die Eiweißstoffe werden also vor der Assimilation bis zu NH_3 abgebaut. Bei der Desamidierung der aliphatischen oder der aromatischen Aminosäuren werden entsprechende aliphatische und aromatische N-lose Verbb. gebildet, die weiteren Oxydationen unterliegen können. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 733—70. [Okt. 1906.].) RONA.

Emil Abderhalden, **Alfred Gigon** und **Eduard Strauß**, *Studien über den Vorrat an einigen Aminosäuren bei verschiedenen Tierarten*. Die Tatsache, daß Pflanzenfresser nach Benzoesäurezufuhr viel mehr Hippursäure bilden als die Fleischfresser, läßt es denkbar erscheinen, daß — da ein beträchtlicher Unterschied im Glykokollgehalt der Nahrung der Pflanzenfresser (Kaninchen) und demjenigen der Nahrung des Fleischfressers kaum vorhanden ist — der Pflanzenfresser die Benzoesäurezufuhr mit dem Abbau besonders glykokollreicher Proteine seiner Gewebe beantwortet, d. h. möglicherweise enthält der Pflanzenfresser — vielleicht im Gegensatz zum Fleischfresser — Proteine in seinem Gewebe, die einen sehr großen Reichtum an Glykokoll aufweisen. Ein derartiger Unterschied könnte dazu benutzt werden, zu entscheiden, ob der tierische Organismus durch künstliche Mittel veranlaßt werden kann, bestimmte Proteine seiner Gewebe zum Abbau zu bringen. Auch die Frage, ob das Nahrungseiweiß sofort vollständig verbrannt wird, oder ob nicht vielmehr

Gewebeeiweiß zerfällt, und das neu assimilierte Eiweiß an dessen Stelle tritt, ließe sich dann unter genauer Feststellung der N-Bilanz wenigstens in engen Grenzen in Verb. damit beantworten. — Als ersten Vers. nach dieser Richtung bestimmten Vff. im gesamten Organismus einiger Tierarten (Katze, Kaninchen, Hahn) den Gehalt an *Glykokoll* und an *Glutaminsäure*, um festzustellen, ob sich Unterschiede nachweisen lassen. In allen Fällen wurden die gesamten Tiere verarbeitet. Die Resultate zeigen, daß die untersuchten Tiere, obgleich sie alle eine ganz verschiedenartige Nahrung aufgenommen haben, einen fast übereinstimmenden Gehalt an Glykokoll und Glutaminsäure aufweisen. Es wurden gefunden, auf 100 g Eiweiß bezogen, an Glykokoll bei Katzen 3,34, 2,97, 3,29 g; bei Kaninchen 2,33, 3,27 g; beim Hahn 3,15 g; an Glutaminsäure bei Katzen 12,45, 13,97, 12,77 g, bei Kaninchen 14,41, 13,97 g; beim Hahn 12,02 g. — Über die Art der Bindung des Glykokolls, die bei den betreffenden Tieren eine leichter, bezw. schwerer abspaltbare sein kann, kann jedoch die vorliegende Unters. nicht entscheiden. — Die Befunde geben vielleicht eine Stütze für die Annahme, daß das Glykokoll, das bei Zufuhr von Benzoesäure aus dem Körper ausgeführt wird, wenigstens zum Teil synthetisch gebildet wird. (Näheres cf. Original.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 311—22. 20/4. [17/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden, *Beitrag zur Kenntnis des in Harnsteinen vorkommenden Cystins.* E. FISCHER u. U. SUZUKI konnten kürzlich die Identität des aus einem Harnstein isolierten Cystins mit dem aus Haaren gewonnenen feststellen (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 405; C. **1905**. II. 1237). Vf. hatte Gelegenheit, die Eigenschaften von Cystin aus drei Harnsteinen verschiedener Herkunft zu studieren. Das optische Verhalten des aus diesen Steinen gewonnenen Cystins war: 1. $[\alpha]_D^{20} = -213,9^\circ$. — 2. $[\alpha]_D^{20} = -224,4^\circ$. — 3. $[\alpha]_D^{20} = -216,2^\circ$. E. FISCHER und SUZUKI geben für aus Haaren gewonnenes Cystin eine Drehung von $-221,9^\circ$ und für Steincystin von $223,6^\circ$ an. Vf. selbst fand bei Cystin aus Haaren $[\alpha]_D^{20} = -223,8^\circ$, bei Cystin aus Edestin aus Hanfsamen $-218,8^\circ$, bei Cystin aus Federn $-219,8^\circ$, bei Cystin Horn $-220,5^\circ$, bei Cystin aus Serumglobulin $-221,2^\circ$, bei Cystin aus Serumalbumin $-216,8^\circ$. — Aus allen drei Präparaten ließ sich der charakteristische *salzsaure Dimethylester* darstellen. — Die Daten zeigen, daß das aus Harnsteinen isolierte Cystin in allen drei Fällen höchst wahrscheinlich mit dem in den Proteinen vorkommenden Cystin identisch war. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 391—93. 20/4. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

C. Inagaki, *Die Veränderungen des Blutes nach Blutverlusten und bei der Neubildung des verlorenen Blutes.* Vf. untersuchte die Neubildung des Blutes nach großen Blutverlusten in bezug auf die Zahl der roten und weißen Blutkörperchen, den Hämoglobingehalt, das relative Volumen der Blutkörper, die D. des Serums, dessen Gesamteiweißgehalt und das Mengenverhältnis von Globulin und Albumin. Aus dem reichen Tatsachenmaterial können hier nur die die letzten Punkte betreffenden Hauptergebnisse mitgeteilt werden. Der Eiweißbestand des nach dem Aderlaß zurückgebliebenen Blutplasmas erfährt eine Veränderung, die einerseits in einer Abnahme des prozentualen Gehaltes an Gesamteiweiß, andererseits in einer Verschiebung der Mengenverhältnisse zwischen Albumin u. Globulin besteht. Diese Verschiebung führt zuerst (5 Stdn. nach dem Aderlaß) zu einer Vergrößerung des Eiweißquotienten, indem das Albumin weniger abnimmt als das Globulin. 1—2 Tage nach dem Aderlaß wird hingegen der Eiweißquotient kleiner, da das Globulin zunimmt, während das Albumin weiter abnimmt. Infolge der Globulinzunahme steigt der prozentuale Gehalt an Gesamteiweiß schon in den ersten Tagen nach dem Aderlaß wieder auf seinen ursprünglichen Wert oder höher. Der Eiweißquotient

erreicht aber seinen Anfangswert erst nach der Regeneration der roten Blutkörperchen. — Die Abnahme des prozentualen Eiweißgehaltes ist lediglich eine Folge der Verdünnung des zurückgebliebenen Plasmas durch Eindringen eiweißarmer Gewebsfl. in das Blut; denn im Gegensatz zu dem prozentualen Gehalt nimmt die ganze Eiweißmenge nach dem Aderlaß zu. (Ztschr. f. Biologie **49**. 77—198. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Ch. Pons, *Quantitative Untersuchungen über die Ausscheidung der Chondroitinschwefelsäure.* Vf. gründet sein Verf. zur *Best. der Chondroitinschwefelsäure* auf die Unfähigkeit, durch Membranen zu gehen und die Eigenschaft derselben, als Esterschwefelsäure bei Einw. konz. Mineralsäure Schwefelsäure neben einem Kohlehydrat abzuspalten. Die pro Tag in Form von Chondroitinschwefelsäure ausgeschiedene Schwefelmenge beträgt etwa 0,005 g (gleich 0,08—0,09 g Chondroitinschwefelsäure). Im Verhältnis zum Körpergewicht ist die Ausscheidung der Chondroitinschwefelsäure beim Kaninchen größer als beim Hunde und hier größer als beim Menschen. Es ist noch unentschieden, ob die Größe der Ausscheidung von der Menge und Art der Nahrung abhängig ist.

Vf. stellte auch Verss. an, ob und in welcher Menge eingeführte Chondroitinschwefelsäure in den Harn übergeht, und konnte feststellen, daß dieselbe im Harn und Kot nicht erscheint. Zum Nachweis von Chondroitinschwefelsäure im Harn empfiehlt Vf. die nachstehend abgeänderte MÖRNERsche Leimprobe. Der Harn wird filtriert, dialysiert, Rückstand, falls nicht klar, mit Kieselgur geschüttelt und klar filtriert. 5—10 ccm läßt man nach Zusatz von 5 Tropfen 25%ig. Essigsäure und Umschütteln stehen. Oft entsteht schon jetzt zarte Trübung (Harnmucoid, chondroitinschwefelsaures und nucleinsaures Eiweiß). Man versetzt die Hälfte der Fl. mit 2—3 Tropfen einer klaren, essigsauren Gelatinelösung (0,20 g reine Gelatine, 10 ccm konz. Essigsäure auf 200 ccm W.). Bei Zunahme der Trübung darf auf Anwesenheit von Chondroitinschwefelsäure geschlossen werden. Nachweis von abspaltbarer H_2SO_4 u. Kohlehydrat in dem nicht dialysablen Anteil erforderlich. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 393—400. April. Straßburg. Phys.-chem. Inst.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Schönfeld, *Ist der Hefeauftrieb als wesentliches Charakterisierungsmerkmal bei der Obergärung anzusehen, und liegen Erfahrungen darüber vor, daß die obergärigen Hefen durch die Gärführung ihr Auftriebsvermögen verlieren können?* Der Vf. zeigt, daß der Hefeauftrieb in der Tat als ein wesentliches Merkmal bei der Obergärung gelten muß, daß aber die obergärige Hefe eventuell dieses Auftriebsvermögen verlieren kann, wenn man sie zwangsweise anormalen Verhältnissen aussetzt. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 451—65.) PROSKAUER.

Richard Wiesner, *Die Wirkung des Sonnenlichtes auf pathogene Bakterien.* Die Keimmenge hat auf den zeitlichen Verlauf der Abtötung von Bakterien durch das Licht keinen Einfluß; vielmehr tritt die absolute Abtötung bei verschiedener Keimzahl gleichzeitig ein. Innerhalb verschieden dichter Keimmengen findet ein proportionales Absterben der Keime statt, welches auf dem variierenden Resistenzgrad der einzelnen Individuen beruht. Diese wechselnde Resistenz ist z. Tl. vom Alter der Keime abhängig. Die höchste Resistenz gegenüber dem Lichte erlangen Bakterien im Alter von 7—20 Std., und diese scheint durch mehrere Tage unvermindert erhalten zu bleiben, um dann wieder abzunehmen. Im trockenen Zustande

sind Bakterien gegen Licht weniger widerstandsfähig, als im feuchten; die Widerstandsfähigkeit ist von dem Medium abhängig, in dem die Bakterien eintrocknen. Bei hoher Luftfeuchtigkeit sterben Bakterien langsamer ab, als bei geringem Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre; es dürfte dies mit einer stärkeren Absorption der Sonnenstrahlen in der Atmosphäre zusammenhängen. Bakterien, die im feuchten Zustande der Bestrahlung exponiert werden u. nicht die Möglichkeit finden, Nährstoffe zu assimilieren, erliegen rascher der Lichteinw., als bei ermöglichter Nahrungsaufnahme.

Alle Teile des Sonnenspektrums besitzen bakterizide Wrkg., sowohl die sichtbaren Strahlen, einschließlich den roten, als auch die unsichtbaren; unter letzteren wirken nicht allein die ultravioletten, sondern auch die ultraroten Strahlen bakterientötend. Letztere stehen den kurzwelligen Strahlen an bakterizider Kraft nicht nur nicht nach, sondern scheinen sie sogar zu übertreffen. Die stärkste Wrkg. kommt dem unzerlegten Licht zu. Auch künstlich erzeugte langwellige Strahlen vernichten Bakterien, ohne daß die Abtötung auf einer schädigenden Temperaturerhöhung beruht, wenn auch hohe Außentemperaturen der Luft die Vernichtung unterstützen. Infolge des Einflusses der die Bakterien umgebenden Temperatur auf den Abtötungsprozeß durch das Licht verhalten sich die Keime, in der Luft exponiert, resistenter als solche Keime, die auf einer festen, Wärme absorbierenden Unterlage aufliegen. Bei intermittierender Bestrahlung ist die Wrkg. gleich der Summe der Bestrahlungszeiten. Auch sehr kurz dauernde Bestrahlungszeiten bei intermittierender Bestrahlung (von Hundertstelsekunden) verursachen eine Schädigung der Bakterien.

Die chemische Leistungsfähigkeit (Gelatineverflüssigung, B. von H_2S, Zuckervergärung, B. von Trimethylamin) wird durch das Licht nicht geschwächt. Die Virulenz bleibt bis zur völligen Vernichtung durch das Sonnenlicht erhalten. Die verschiedenen Gruppen pathogener Bakterien besitzen einen verschiedenen Resistenzgrad gegenüber dem Lichte. Normalerweise in der freien Natur lebende Spaltpilze (Luftkeime) werden durch das Sonnenlicht nicht geschädigt.

Die Wrkg. des gesamten Tageslichtes ist stärker, als die des direkten Sonnenlichtes und setzt sich aus der Wrkg. des letzteren und des diffusen Tageslichtes zusammen. Die bakterizide Wrkg. des Sonnenlichtes hängt in erster Linie von der Lichtintensität ab, wobei es gleichgültig ist, ob direktes Sonnenlicht oder aber reflektierte Strahlen (diffuses Tageslicht) auf die Bakterien treffen. Auch geringe Lichtintensitäten haben bei der Sonnendesinfektion eine Bedeutung, da höhere Lichtintensitäten Bakterien, die vorher der Einw. niedriger Intensitäten ausgesetzt waren, viel rascher als vorher unbestrahlte Bakterien zerstören.

Die Bakterien, auch die beweglichen Arten, haben in flüssigen Medien nicht die Eigenschaft, der für sie verderblichen Lichteinwrkg. zu entfliehen; vielmehr streben sie dem Lichte zu. Diese „Phototaxis" ist nicht als eine „gewollte" Ortsveränderung anzusehen, sondern scheint vielmehr durch physikalische Strömungen bedingt zu sein. — Die Abtötung durch das Licht verläuft bei Ggw. von O rascher als in O-freier Atm. Die abtötende Wrkg. des Sonnenlichtes beruht auf einer direkt auf das Protoplasma der Bakterienzelle gerichteten Schädigung. Die Sonnendesinfektion kommt in unseren Wohnräumen gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße zur Wrkg. In der freien Natur spielt sie eine nicht zu unterschätzende Rolle. Das Auftreten von sporadischen, als auch von epidemischen Erkrankungen, für welche der Respirationstrakt als Eingangspforte dient, scheint mit der Sonnendesinfektion im engen Zusammenhange zu stehen. (Arch. f. Hyg. 61. 1—102. Wien. Pathol.-anatom. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Künstliche Färbung von Mineralien.* SUIDA kam (Monatshefte f. Chemie **25**. 1107; TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. **23**. 534; C. **1905**. I. 128. 974) zu der Überzeugung, daß die künstliche Färbung der Mineralien ein auf die sauren Silicate beschränkter, chemischer Vorgang sei. Dem gegenüber führt Vf. folgendes aus: 1. Minerale, die basische Farbstoffe aufnehmen, färben sich auch mit sauren (Pikrinsäure und Pikraten), wie leicht durch Verss. mit Chrysotil oder Bergleder dargetan werden kann. Wenn nach teilweiser Entwässerung nur noch Methylenblau aufgenommen wird, ist zu bedenken, daß dabei hauptsächlich die physikalische Beschaffenheit (z. B. die Biegbarkeit der Fasern) eine Änderung erfahren hat. — 2. Die gefärbten Chrysotilfasern verhalten sich polychroitisch wie die mit denselben Substanzen gefärbten Phthalsäurehydratkrystalle (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 219. 936; C. **1906**. I. 930. 1785). CORNU konstatierte (S. 658) entsprechendes Verhalten bei den von SUIDA gefärbten Mineralien, die stärkste Absorption fand in der Richtung des höchsten Refraktionsindex statt. Jede Krystallfläche hat ihren besonderen Absorptionskoeffizienten. — 3. Der Farbstoff dringt beim Chrysotil transversal zur Faser so langsam ein, daß sich eine 3 cm lange, 0,5 mm dicke Faser erst in 3 Tagen durchfärbt. Aus wss. Methylenblaulsg. 1 : 2000 wird $^1/_{100}$ des Krystallgewichts von dem Farbstoff aufgenommen. — Nach alledem ist das Färben der Krystalle ein rein physikalischer Vorgang, dessen Verlauf durch das Krystallnetz bestimmt wird und ähnlich stattfindet wie nach FRIEDEL die Absorption von Gas und Fll. bei den Zeolithen (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 94), oder nach Vf. (Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 178; C. **1904**. I. 1101) die Farbstoffaufnahme beim Heulandit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 761—63. [8/4*.].) HAZARD.

F. Cornu, *Versuche über die saure und alkalische Reaktion von Mineralien.* Die Fortsetzung der in TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. **24**. 417; C. **1906**. I. 1184 beschriebenen Verss. führte bei den Silicaten zu folgenden Resultaten: Durchschütteln von Silicatpulvern mit sehr blasser Lackmustinktur führt nur bei ziemlich stark sauer reagierenden Silicaten zu positiven Ergebnissen. Phenolphthaleinlsg. gibt bei Mineralien mit stark alkal. Lackmusrk. entweder eine äußerst schwache oder überhaupt keine Rk. Zusatz schwach saurer Silicatpulver zu schwach alkal. reagierenden Carbonatlsgg. (etwa Dolomitpulver + Phenolphthalein + W.) bewirkt sofortige Entfärbung des blaßroten W. und dürfte eine praktisch verwendbare Rk. darstellen. Von den isodimorphen Carbonaten wurden mittels neutralen Lackmuspapiers im teilweisen Gegensatz zu KENNGOTT alle deutlich alkalisch reagierend befunden, am stärksten Calcit, Aragonit, Witherit, Dolomit, schwächer Strontianit und Ankerit, am schwächsten, aber immer noch deutlich Siderit, Cerussit, Zinkspat. Bei Verwendung von Phenolphthaleinlsg. trat bei Calcit, Aragonit, Witherit starke Rötung des W. ein, bei anderen Carbonaten schwächere, bei noch anderen (Cerussit, Malachit) überhaupt keine. Der Aragonit reagiert deutlich stärker als der Calcit. Mitwrkg. der atmosphärischen Kohlensäure, wie sie BRAUNS vermutet, hält Vf. zum mindesten bei der Phenolphthaleinrk. für ausgeschlossen. Von Phosphaten und Arseniaten reagieren manche Fe- und Al-Phosphate sicher sauer, die meisten übrigen, insbesondere der Apatit, alkal. Die Borate mit Ausnahme des Larderellit wurden sämtlich recht stark alkalisch befunden. Von Hydroxyden ergaben viele Limonite, vielleicht wegen eines Gehaltes an basischen Sulfaten, saure Rk., die gleiche des Bauxits könnte von beigemengtem Tonerdesilicat herrühren. Gips ist sicher nicht alkal., verhält sich vielmehr wahrscheinlich neutral. Eine umfangreiche

Tabelle geprüfter Minerale ist beigegeben. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **25**. 489—510.) ETZOLD.

F. Cornu, *Zur Unterscheidung der Minerale der Glimmerzeolithgruppe.* Vf. faßt die trigonal krystallisierenden, durch analoge Kohäsions- u. optische Eigenschaften ausgezeichneten wasserhaltigen Calciumsilicate mit oder ohne Fluorgehalt als „*Glimmerzeolithgruppe*" zusammen und rechnet dazu die folgenden Mineralien: *Gyrolith*, BROOKE und MILLER (Gurolith ANDERSONs), dem Zeophyllit manchmal zum Verwechseln ähnlich. Solcher von Poonah (Indien) hatte 52,63 SiO_2, 32,23 CaO, 12,96 H_2O, Härte 3,5—4. — Im *Zeophyllit* (vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **111**. 334; C. **1905**. II. 72) von Radzein fand Vf. 38,82 SiO_2, 2,16 Al_2O_3, 0,26 MgO, 43,44 CaO, 8,56 H_2O, 9,48 F (—O = 4,21). — *Reyerit* (F. CORNU und A. HIMMELBAUER), bekannt von 3 durch GIESECKE 1807—1813 in Grönland gesammelten Stufen, bildet auf basaltischem Gestein blättrig-strahlige, lebhaft perlmutterglänzende Aggregate oder sechsseitige Krystalle (Prisma mit Basis), Härte 3,5. Eine unvollständige Analyse ergab 53,31 SiO_2, 32,22 CaO, 3,72 Al_2O_3, 6,73 H_2O. — Noch scheint zu den Glimmerzeolithen ein im glimmerarmen Shonkinit des Katzenbuckels im Odenwald durch FREUDENBERG (Mitt. d. Großh. Badischen Geol. Landesanstalt **5**. 1906) gefundenes, bisher unbenanntes Mineral zu gehören, das dem Gyrolith u. Zeophyllit täuschend ähnlich sieht, von denselben aber durch den niedrigen Brechungsindex und positiven Charakter zu unterscheiden ist. In der folgenden kleinen Tabelle stehen die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der 4 sich auffallend ähnlich sehenden Minerale, u. zwar in der 1. Rubrik die D., in der 2. die Brechungsindizes [$n(\omega)$], in der 3. der optische Charakter:

Gyrolith	2,3—2,4	1,54	negativ,
Reyerit	2,5	1,56	negativ,
Zeophyllit	2,75	1,56	negativ,
Unbekanntes, nicht bestimmtes Mineral	—	1,53	positiv.

(TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **25**. 513—21.) ETZOLD.

L. Duparc und **F. Pearce**, *Tschernyschewit, ein neuer Amphibol.* Die Hornblende wurde in einem magnetitreichen Quarzit des Nordurals gefunden, in dessen Quarz sie lange mkr. Säulchen bildet. Ihre Selbständigkeit wurde durch das optische Verhalten (s. das Original) erwiesen. Der außerordentlich starke Polychroismus ist dunkelviolett, intensiv grünblau, matt grünlichgelb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 763—64. [8/4.*].) HAZARD.

Willet G. Miller, *Lagerstätten von Silber und Kobaltnickelarseniden bei Temiskaming, Ontario.* Die neuerdings entdeckten canadischen Lagerstätten haben eine große Ähnlichkeit mit den früher in Sachsen und Böhmen ausgebeuteten. Als durchschnittlicher Gehalt werden 3,90% Silber, 5,50% Kobalt, 3,49% Nickel, 25,60% Arsenik genannt, danach hat die Tonne einen Silberwert von 800 Dollars, der aber in einzelnen Fällen bis auf 4000 Dollars stieg. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 239—40. 30/3. Toronto.) ETZOLD.

Herm. Tertsch, *Mineralogische Bemerkungen zum Vesuvaschenfall.* Vf. verglich die in Neapel gesammelte Asche mit der in Triest am 19. April 1906 niedergegangenen und fand in beiden dieselben Mineralien, nämlich Leucit, Plagioklas (Hülle 45—50, Kern 95—100% Anorthit), Apatit, diopsidischen Augit, braunen Pyroxen, Ägirin, Hornblende, braunen und orangeroten Biotit, Hämatit, Magnetit, Ilmenit (?) und Glas. Das Triester Material zeigte Spuren von Abschleifung. Fur

den Windtransport scheinen sich namentlich blätterige und keilige Formen zu eignen, rundliche Körner bleiben bald zurück. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **25**. 541—50. Triest.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Nestor Gréhant, *Neue Resultate beim Nachweis und bei der Bestimmung des Methans*. (Vgl. S. 422.) An Stelle der Glocken von verschiedenem Durchmesser hat Vf. zylindrische Glocken von genau 50 ccm Fassungsvermögen konstruiert, die sich in eine enge, in $^1/_{10}$ ccm eingeteilte Röhre fortsetzen. In der ersten Glocke, welche Vf. *Eudiometer-Grisometer* von GRÉHANT genannt hat, enthielt diese Röhre nur 8 ccm, in der zweiten etwas größeren faßt sie 25 ccm. Bei Methan-Luftgemischen von 1 : 100, 1 : 200 u. 1 : 400 genügen bereits 200 Stromdurchgänge zur vollständigen Verbrennung des Methans. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 555 bis 556. [11/3*.].) DÜSTERBEHN.

J. August Fries, *Untersuchungen über den Gebrauch des Bombencalorimeters*. Vergleicht man die in der Literatur vorliegenden Bestst. der Verbrennungswärmen organischer Verbb., so findet man häufig Abweichungen von mehreren Prozenten. Fehlerhaftes Arbeiten oder Verwendung unreiner Präparate kann nicht als Ursache hierfür angesehen werden. Zur Aufklärung hat Vf. eine systematische Prüfung der Methode des BERTHELOTschen Bombencalorimeters vorgenommen und in sehr zahlreichen Versuchsreihen die zur Verbrennung kommende Substanzmenge u. den Druck des Sauerstoffs variiert und 2 verschiedene Proben von O, die aus verschiedenen Bomben stammten, verwendet. Es ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die in dem käuflichen Sauerstoff enthaltenen brennbaren Verunreinigungen, wohl hauptsächlich Methan und Wasserstoff, die Werte beeinflussen, und zwar ist die zur Verbrennung kommende Menge derselben je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Doch gelang es, durch systematische Variation derselben Korrektionsgrößen zu finden, die der durch Verbrennung der gasförmigen Beimengungen erzeugten Wärmemenge Rechnung tragen. Mit ihrer Hilfe wurden dann recht gut übereinstimmende Werte für Verbrennungswärmen erhalten, und zwar für *Rohrzucker* (pro g) 3,697—3,9842 Cal., *Cellulose* 4,1586—4,1889 Cal., *Naphthalin* 9,6356 bis 9,6683 Cal., *Campher* 9,2681—9,2779 Cal. und *Benzoesäure* 6,3321—6,3366 Cal. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der stets eintretenden B. von Salpetersäure in der Bombe, deren Menge ebenfalls von den Versuchsbedingungen abhängt. Auch die Annahme, daß bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Substanzen deren ganzer N entwickelt wird, ist irrig, vielmehr werden wechselnde und nicht immer unbeträchtliche Mengen oxydiert. Wollte man die gebildete Menge der HNO_3 durch nachträgliche Titration bestimmen und ihre Bildungswärme in Rechnung setzen, so würde man ebenfalls Fehler nicht vermeiden können, weil ein Teil der entstandenen HNO_3 durch die meist alkal. Asche gebunden werden kann, und weil ferner bei der Verbrennung organischer Rückstände auch H_2SO_4 entsteht. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der unter Umständen unvollständigen Verbrennung, die allerdings durch Anwendung möglichst großer, oben weit offener Tiegel eingeschränkt werden kann. Bei der Verbrennung flüchtiger Verbb., wie von A., ist darauf zu achten, daß eine Verdampfung innerhalb der Bombe möglichst vermieden wird. Jedenfalls erfordert die genaue Best. der Verbrennungswärmen noch viel Arbeit. (Bulletin Nr. **94** des U. S. Department of Agriculture 1—39. 9/3. Sep. v. Vf.) SACKUR.

Maurice François, *Über eine scharfe Methode zur Trennung von Ammoniak und Monomethylamin.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß gelbes HgO sich mit NH_3 zu Ammoniummercurioxyd verbindet, mit den primären, sekundären und tertiären Methyl- und Äthylaminen dagegen nicht reagiert. Zur Reinigung auf trockenem Wege leitet man das Gasgemisch über eine lange Schicht von gekörntem, gelbem HgO, zur Reinigung auf nassem Wege schüttelt man die wss. Aminlösung mit überschüssigem gelbem HgO (430 g HgO absorbieren 17 g NH_3) ununterbrochen eine Stunde lang, dekantiert die Fl. durch ein Filter, wäscht das HgO mit etwas W., versetzt das Filtrat mit etwas Natronlauge und gesättigter Sodalsg. (gleiche Vol.), schüttelt es nochmals eine Stunde mit HgO und filtriert, ohne das HgO auszuwaschen. Das Reinigungsverf. auf trockenem Wege liefert völlig ammoniakfreie Amine, ist aber etwas langwierig, da auf diese Weise höchstens 150 g Chlorhydrat pro Tag gereinigt werden können. Das Reinigungsverf. auf nassem Wege arbeitet weit schneller und liefert ein Amin mit höchstens 0,2 % NH_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 567—69. [11/3*.].) DÜSTERBEHN.

Guillaume F. Schaefer, *Untersuchungen über das normale Vorkommen von Arsenik im menschlichen Organismus.* Für seine Unterss. verwendete Vf. sorgfältigst gereinigte und auf As genau geprüfte Reagenzien und einen besonderen MARSHschen App. (Fig. 53). *A* ist ein Wasserstoffentwicklungsapp., welcher durch W. gekühlt wird, der H wird im Rohr *B* durch Watte getrocknet, welche auf 120° erhitzt war, und in einen zweiten H-Entwicklungsapp. eingeleitet, wohin aus *E*, wenn

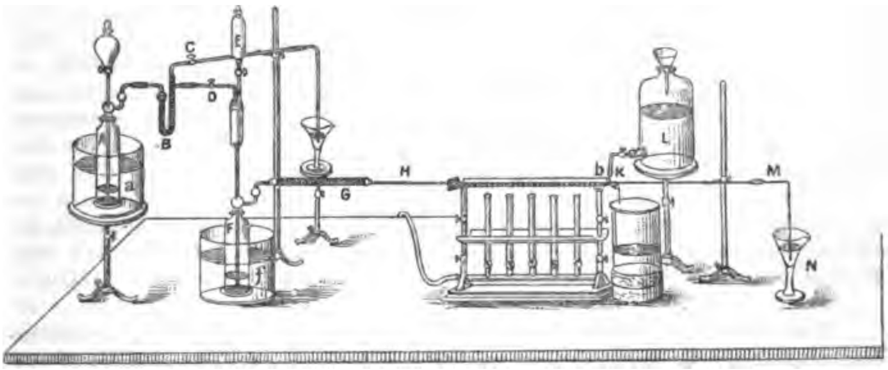


Fig. 53.

alle Luft verdrängt, und die Röhre *H* rotglühend ist, die zu untersuchende Fl. einfließen gelassen wird; das Gemisch von H u. AsH_3 passiert wieder ein Watterohr (*G*) von 20 cm Länge und 2 cm Weite und sodann ein dickwandiges Kaliglasrohr *H* von $^1/_2$ mm Durchmesser, welches durch den kleinen Ofen erhitzt werden kann, bei *K* ist dasselbe mit Filtrierpapier umwickelt, und darauf tröpfelt zur Kühlung W., der Abstand von *b* bis *K* darf nur 2 mm betragen. Ist As vorhanden, so setzt sich bei *K* ein brauner Ring ab, dessen Intensität mit Ringen verglichen wird, welche in gleicher Weise mit bekannten As-Mengen erhalten wurden; um alles As in *H* aufzufangen, spült man *E* mehrere Male mit kleinen Mengen verd. H_2SO_4 aus, und treibt den AsH_3 durch den in *A* entwickelten H in das Zersetzungsrohr. Alle Verbb. wurden nicht durch Gummistopfen etc., sondern durch gut gereinigte Korke hergestellt.

Die verschiedenen Körperteile entstammten Leichen von Patienten, welche wenigstens 2 Monate vor ihrem Tode keine As-haltigen Medikamente erhalten hatten; die Sektionen wurden nicht mit Metallmessern, sondern mit scharfen Glasscherben ausgeführt und dabei auch sonst jedes Metall vermieden. In der Schilddrüse fand Vf. 0,0029—0,0071 mg As, in Haaren 0,0049 mg, in der Haut 0,0026 mg, in der Leber 0,0019 mg, in der Niere 0,0015 mg und im Gehirn nur 0,0013 mg; die As-Mengen sind also sehr gering, nur die Schilddrüse enthält manchmal etwas mehr; offenbar konzentriert sich das As in den nucleinartigen Substanzen als Arsennuclein. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 52—58. 15/2. u. 97—101. 15/3. Buenos-Aires.) DITTRICH.

J. Morozewicz, *Über die Methode der Trennung des Kaliums vom Natrium als Chloroplatinate.* Vf. hat die klassische Vorschrift von FRESENIUS (Quant. chem. Anal. I. (1875). 538; Ztschr. f. anal. Ch. **16**. 63; C. **77**. 87) nachgeprüft und bewährt gefunden. — Während FRESENIUS die Verwendung von 70—80 volumenprozentigem Äthylalkohol vorschreibt, haben andere 80—90%igen Äthyl-, sowie auch Methylalkohol empfohlen und auch sonst noch die Methode modifiziert. Vf. fand bei Verwendung von absolutem A., daß der Nd. von K_2PtCl_6 auch bei einem Überschuß von H_2PtCl_6, einen geringen, mikroskopisch nachweisbaren Rückstand von NaCl enthält, wodurch über 1% K zuviel gefunden wird. Das NaCl entsteht infolge teilweiser Zers. des Na_2PtCl_6 durch den absol. A., in welchem es unl. ist. Erst durch Zusatz von etwas verd., z. B. 80%ig. A. konnte das NaCl gelöst werden, und seine B. ließ sich bei Verwendung von absol. A. nur dann vermeiden, wenn man wenigstens das Vierfache der theoretisch nötigen Menge H_2PtCl_6 zusetzte. Auch bei Verwendung von 90%igen A. wird noch fast 1% zuviel K gefunden, während 80%iger A. obige Zers. nicht verursacht und daher ganz reines K_2PtCl_6 liefert. Auch braucht man dann nur die theoretische Menge H_2PtCl_6, ja sogar noch etwas weniger zuzusetzen, wodurch zugleich das Auswaschen des K_2PtCl_6 erleichtert wird. Verwendet man zum Auswaschen 50—80 ccm 80%ig. A., so ist nicht zu befürchten, daß viel K_2PtCl_6 in Lsg. geht. Bei besonders genauen Analysen ist der Löslichkeitskoeffizient zu berücksichtigen. — Kleine Beimengungen von Erdalkalichloriden oder -sulfaten lassen sich in den isotropen Würfeln des KCl u. NaCl leicht mittels des Polarisationsmikroskops nachweisen; die Prüfung, ob man genügend H_2PtCl_6 zugesetzt hat, und ob das K_2PtCl_6 rein ist, geschieht mittels des gewöhnlichen Mikroskops. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 796—803. Nov. 1906. Krakau. Mineral. Inst. d. Jagell. Univ.) HAHN.

Klut, *Über den qualitativen Nachweis von Eisen im Wasser.* Die Arbeit beleuchtet kritisch die Methoden zum *qualitativen Nachweis der Ferroverbb. im Grundwasser* und empfiehlt für die praktische Prüfung an Ort und Stelle die 10%ig. Natriumsulfidlsg. Das W. wird in Zylindern aus farblosem Glase von 2—2,5 cm lichter Weite, ca. 30 cm Höhe u. plattem Boden mit 1 ccm der Sulfidlsg. versetzt. Das Ferrosalz wird in kolloidales, in Lsg. bleibendes Sulfid übergeführt; das W. wird grüngelb bis blauschwarz. Auf Zusatz von HCl muß die Färbung völlig verschwinden, wenn nur Fe vorliegt; im anderen Falle kann Cu oder Pb vorliegen. Die Probe eignet sich nach Vf. zur Prüfung von Enteisenungsanlagen. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 99—102.) PROSKAUER.

G. Vortmann, *Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.* Vf. stellt an der Hand eines umfangreichen Analysenmaterials fest, wann man sich mit Sicherheit auf das Resultat der elektrolytischen Bleibest. verlassen kann. Die Fällungen geschehen entweder in der mattierten CLASSENschen Schale oder auf der mattierten uhrglasförmigen Scheibe; im letzteren Falle wurde die Analyse unter Auswechslung

der Elektrode fortgeführt, bis sich kein PbO_2 mehr abschied; bei Anwendung der Schale wurde nach Verlauf entsprechender Zeit ein Teil, schließlich die ganze Fl. mit NH_3 und $(NH_4)_2S$ auf Pb geprüft.

Resultate: Die elektrolytische Bleibest. ist nur dann zuverlässig, wenn außer Pb kein anderes Element in der salpetersauren Lsg. enthalten ist; nur das Cu bildet eine Ausnahme. Hauptbedingung ist die Ggw. einer genügenden Menge HNO_3, im Minimum 7 Vol.-% HNO_3 (D. 1,4), da sich sonst metallisches Pb an der Kathode abscheidet. Bei Fällung aus k. Lsg. muß mehr S. vorhanden sein als bei w. Lsg.; die Stromstärke, bezw. -dichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Bei Ggw. von Schwefel-, Selen- und Chromsäure erhält man zu hohe Resultate; bei zweimaliger Fällung des PbO_2 ist die Best. richtig. Man löst das gewogene PbO_2 in HNO_3 unter Zusatz von wenig Oxalsäure u. wiederholt die Fällung. Bei Ggw. von Arsen- und Phosphorsäure ist die Fällung unvollständig; um eine Trennung zu erzielen, muß man das Pb zuerst als Metall, dann als PbO_2 fällen, doch ist diese Trennung umständlich und daher nicht empfehlenswert. Der bei der ersten Fällung erhaltene Pb-Schwamm muß sehr gut ausgewaschen werden, da sonst durch Zurückhalten von Alkali die Best. als PbO_2 zu hoch ausfällt. In derselben Weise wie von As muß Pb auch vom Sb getrennt werden; sowohl As wie Sb müssen als Pentoxyde vorhanden sein. Bei Anwesenheit von Chlorid oder Jodid erhält man ebenfalls zu hohe Resultate. — Bei Anwesenheit aller übrigen Metalle (außer Cu, s. o.; Fällungen wurden bei Ggw. von Zn, Ni, Co, Hg, Ag, Fe, Al, Ca, K, Na, NH_4 vorgenommen) erhält man unsichere, zumeist zu hohe Zahlen; die Bestst. sind nur dann zuverlässig, wenn sich bei zweimaliger Fällung das Gewicht des PbO_2 nicht wesentlich ändert. (LIEBIGs Ann. **351**. 283—93. 22/2. 1907. [5/6. 1906.] [Aus der LIEBEN-Festschrift.].) BLOCH.

P. Buttenberg, *Die Untersuchung und Beurteilung des Himbeersaftes und Himbeersirups.* Die Arbeit bringt eine kritische Zusammenstellung der über Unters. u. Beurteilung von Himbeersaft und Himbeersirup veröffentlichten Methoden sowie eine kurze Zusammenstellung des Unters.-Verf. (Arch. der Pharm. **245**. 81—97. 30/3. 1907. [13/12. 1906.] Hamburg.) DITTRICH.

Lucien Robin, *Über den Nachweis der Fälschung von Schweinefett durch Cocosfett.* Die vom Vf. zum Nachweis von Cocosfett in Butter angegebene Methode (S. 672 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 512; C. **1906**. II. 1691) läßt sich auch für Schweinefett verwenden; bei reinem Schweinefett und in selbsthergestellten Mischungen mit Cocosbutter fand er folgende Zahlen:

	Schweinefett, rein	mit 50%	mit 10%	mit 15% Cocosfett
VZ.	194,8—197	197,5—200,0	201,4—204,0	207,0
In A. l. SS.	2,46—2,65	3,54—3,60	4,38—4,58	5,76
In W. unl. SS.	2,40—2 55	3,19—3,29	3,90—4,02	5,16
In W. l. SS.	0,06—0,12	0,25—0,40	0,42—0,56	0,60
$\frac{\text{In W. unl. SS.}}{\text{In W. l. SS.}} \times 10$	205—410	79—124	67—94	86
$\frac{\text{VZ.}}{\text{In A. l. SS.}}$	73—80	55—56	44—46	36

Ein Schweinefett, welches mit Cocosfett gefälscht, zeigt folgende charakteristischen Eigenschaften: 1. die Zahl für die in A. l. SS. ist weniger als 3, 2. das Verhältnis $\frac{\text{W. unl. SS.}}{\text{W. l. SS.}} \times 10$ ist viel kleiner als 200, 3. das Verhältnis $\frac{\text{VZ.}}{\text{A. l. SS.}}$

ist geringer als 65. Man schätzt die zugesetzte Menge Cocosfett nach dem Verhältnis von $\frac{\text{VZ.}}{\text{A. l. 88.}}$; der Zahl 50—65 entspricht ein Zusatz von 5—10% Cocosfett, 40—50 ein solcher von 10—15% u. 30—40 ein solcher von 15—20%. (Ann. Chim. analyt. appl. **12.** 87—89. 15/3. Paris. Städt. Lab.) DITTRICH.

Hanow, *Die analytische Extraktbestimmung im Malz.* Vf. beleuchtet die Fehlerquellen, die bei der Best. des Extraktgehaltes im Malze unterlaufen können. Hierbei kommt zuerst die Wasserbest. in Betracht. Die hierfür in den Berliner Vereinbarungen gegebene Vorschrift ist nicht bindend genug. Es muß ein Arbeiten entweder im Trockenschrank bei 105° oder der Vakuumschrank vorgeschrieben werden, aber es darf nicht freistehen, eins von beiden zu benutzen. Beim Trocknen im Vakuum erreicht man nach 2 Stunden dasselbe, wie beim 4-stünd. Trocknen bei 105° z. B. in einem Toluolschrank. — Es folgt das Abwägen von 50 g zur Extraktbest. Hierfür soll man schnelles Abwägen auf einer gewöhnlichen Wage dem langsamen auf einer feinen chemischen Wage vorziehen; die im ersteren Falle vorhandenen Fehlerquellen fallen oft viel weniger ins Gewicht, als diejenigen im letzteren Falle. — Drittens kommt das Vermaischen des Malzes, für welches in den Berliner Vereinbarungen ebenfalls manche wichtige Bedingung fehlt. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9.** [1906.] 480—85.) PROSKAUER.

F. Stockhausen, *Hefenanalyse.* Von der zu untersuchenden Hefe werden 2 bis 3 kräftige Platinösen in 3—4 ccm steriles W. eingetragen u. davon Tröpfchenkulturen angelegt. Im W. findet keine Vermehrung der Kulturhefe statt; höchstens sehr glykogenreiche Zellen bringen es noch zu einer Sprossung. Dafür gibt die Hefe eine Menge von Nährstoffen an das W. ab, die ein guter Nährboden für die wilden Hefen und Bakterien sind. Die feinsten Verunreinigungen kommen hierbei zum Vorschein. — Will man *Aufschluß über die Widerstandsfähigkeit und das Verhalten der fremden Organismen bei der Gärung* erhalten, so wird gleichzeitig eine Tröpfchenkultur der zu untersuchenden Hefe in Würze angelegt; oft wird dabei die Infektion völlig unterdrückt, und man erhält in den Tröpfchen eine Reinkultur von n. Hefe. Dies ist namentlich der Fall, wenn die zu untersuchende Hefe gewässert wurde. Alsdann hat die Hefe stets Bakterien aus dem betreffenden W. aufgenommen, die sich in den Tröpfchen mit sterilem W. überraschend schnell vermehren, technisch aber ohne jede Bedeutung sind, da sie bei beginnender Gärung meist sofort verschwinden. — Eine gesonderte Prüfung auf Sarcinen wird nach dem Verf. von BETTGES u. HELLER (Wchschr. f. Brauerei **23.** 69; C. **1906.** I. 1039) ausgeführt. — Zum Schluß gibt ein Vaselineinschlußpräparat einen allgeallgemeinen Überblick über die Beschaffenheit der Hefe, event. unter Zuhilfenahme von etwas Natronlauge. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9.** [1906.] 109—10.) PROSKAUER.

F. Repiton, *Über Lithoponeanalyse.* Im Gegensatz zu COPALLE (S. 1157) bestimmte Vf. in der Lithopone meist nur das Zink als den wichtigsten Bestandteil. Von der bei öligen Substanzen vorher durch A. entfetteten Probe gibt er eine abgewogene Menge in ein Kölbchen, in welchem sich zur leichteren Entw. des H_2S schon ein Stückchen Zink befindet, verschließt dasselbe mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen; durch die eine Durchbohrung geht ein Trichter mit langem Stiel, durch die andere ein Rohr, welches in ein zweites Kölbchen mit weinsaurer oder ammoniakal. Kupferlsg. von bekanntem Cu-Gehalt führt. In den Trichter gießt er Salzsäure u. erwärmt das Kölbchen etwa 20—25 Min. lang; sodann filtriert er von dem ausgeschiedenen CuS ab, bestimmt in einem Teile des Filtrates die

noch vorhandene Cu-Menge und berechnet daraus ZnS. — Zur Prüfung auf ZnO behandelt er eine gepulverte und entfettete Probe mit einer Lsg. von Na-Acetat, welche mit einem großen Überschuß von Essigsäure versetzt ist, und bestimmt im Filtrat das Zn gravimetrisch oder volumetrisch. Nur bei sehr geringem ZnS-Gehalt bestimmt Vf. nach vorausgegangener qualitativer Prüfung auch Ca, Mg, Al etc. Sulfide der Alkalien oder der alkal. Erden werden durch Ausziehen mit W. oder stark essigsaurer Na-Acetatlsg. erkannt, in welcher ZnS vollständig unl. ist. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 93—94. 15/3.) DITTRICH.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 180594 vom 1/3. 1906. [21/1. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 173231 vom 19/1. 1904; C. **1906**. II. 922.)

Karel Kruis, Prag, und **F. Ringhoffer**, Smichow b. Prag, *Verfahren zur Erzeugung von Preßhefe aus Rüben- und Kartoffelrückständen*. Um nach dem Verf. des Hauptpat. das ganze Jahr hindurch, ohne Verwendung von Getreide, Preßhefe erzeugen zu können, werden die sich bei demselben ergebenden Rüben- u. Kartoffelrückstände getrocknet, um dann erst im Sommer als Nährmittel für die dann zu gewinnende Hefe zu dienen. Zu letzterem Zwecke werden aus den Rübenpreßlingen durch Auslaugen und aus den Kartoffelrückständen mittels SS. oder Malzverzuckerung Lsgg. gewonnen, welche durch Zusatz der fehlenden Stoffe, Sterilisation und Filtration allein oder gemischt, mit oder ohne Melassezusatz auf Hefewürze verarbeitet werden. Natürlich unterbleibt das vorherige Trocknen, wenn die Rückstände gleich verarbeitet werden sollen, da es nur zu Konservierungszwecken geschieht.

Kl. 6b. Nr. 180288 vom 1/8. 1905. [21/1. 1907].

Deutsche Malzfabrik, G. m. b. G., Groß-Crostitz, *Verfahren zur Herstellung von alkoholfreiem Bier von normalem Biergeschmack*. Das neue Getränk wird dadurch erhalten, daß man die Würze mit Hefe, welche einer längeren Lagerung bei 6° bis zur Temperatur des Wachstumsmaximums unterworfen, u. in welcher infolgedessen die alkoholbildenden Enzyme möglichst geschwächt, die eiweißbildenden dagegen gestärkt sind, bei etwa 0° so lange hält, bis die den Würzegeschmack hauptsächlich erzeugenden Eiweißkörper zersetzt, dagegen noch kein wesentlicher Zuckerabbau und somit keine Alkoholbildung begonnen hat.

Kl. 6b. Nr. 181884 vom 6/12. 1904. [2/3. 1907].

Charles Hayes Caspar und **John Patrick Fitzgerald**, Scranton (Pensylv., V. St. A.), *Maischverfahren*. Um bei dem bekannten *Vakuummaischverfahren* eine Konzentration der Maische durch Entweichen und Verlorengehen von Dämpfen zu verhindern, werden nun letztere unter Anwendung eines Kondensators, mit Hilfe dessen man ein beständiges Vakuum im Maischapparat aufrecht erhält, kondensiert und das gesamte Kondensat in den App. dauernd zurückgeführt.

Kl. 6b. Nr. 182363 vom 16/12. 1905. [18/3. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160497 vom 25/11. 1903; vgl. C. **1905**. I. 1622.)

Hermann Linzel und **Carl Bischoff**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus vergorener Flüssigkeit, insbesondere aus Bier, mittels des Vakuums*. Die direkte Zuleitung der Luft beim Verf. des Hauptpat. hat Schwierigkeiten im Gefolge, welche nun dadurch vermieden werden, daß die Luft, als welche

auch die in dem den Dampf erzeugenden W. enthaltene Luft benutzt werden kann, im Dampferzeuger vorgewärmt mit dem Wasserdampf gemeinschaftlich in die zu entgeistende Fl. eingeführt und als Bewegungsmittel der zu entgeistenden Fl. verwendet wird.

Kl. 8a. Nr. 181927 vom 19/3. 1905. [4/3. 1907].

Joh. Kleinewefers Söhne, Crefeld, *Verfahren zum Mercerisieren von Baumwolle in losem Zustande.* Die Einw. der Mercerisierlauge auf die lose Baumwolle geschieht in einer gelochten Zentrifuge, wobei die Baumwolle gleichzeitig der Preßwirkung eines federnden, sich infolge der Fliehkraft ausdehnenden Einsatzstückes, welches die Baumwolle gegen die Trommelwand preßt, unterliegt, so daß ein technisch erhebliches Einschrumpfen derselben nicht stattfinden kann.

Kl. 8m. Nr. 181174 vom 31/7. 1904. [2/3. 1907].

Charles Emile Wild, Lansdowne (Delaware, V. St. A.), *Verfahren zum Anilinschwarzfärben.* Um mittels Färbebädern, die Chlorate, Metallsalze, essigsaure Salze und Chlorammonium enthalten und unter Entw. des Schwarz im Luftstrom Anilinschwarz zu färben, wird das mit Bädern, welche die Acetate und Chlorammonium in einem Überschuß über die übliche Menge, der bis zum Zweifachen derselben steigen kann, enthalten, behandelte und sodann mittels offenen Luftstroms, vorteilhaft bei 39—40°, vorgetrocknete Färbegut zur Entw. des Schwarz mit einem unter Abschluß der Außenluft zirkulierenden Luftstrome, vorteilhaft bei 26—37°, nachbehandelt.

Kl. 8m. Nr. 182441 vom 5/3. 1904. [21/3. 1907].

Franz Erban, Nachod, Böhmen, *Verfahren zur Erzielung chlor- u. bleichechter Indanthrenfärbungen.* Dieser Echtheitseffekt wird erzielt, wenn man die in bekannter Weise hergestellten, reinen oder mit geeigneten Mischfarbstoffen, z. B. behufs Erzeugung von dunkelblau, mit Alizarineisenviolett kombinierten *Indanthrenfärbungen* bei einem Dampfdruck von 4—5 Atm., bezw. der entsprechenden Temperatur dämpft.

Kl. 8n. Nr. 180727 vom 1/12. 1905. [11/2. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Weiß- u. Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen, auf der Faser erzeugten Betanaphtholazofarbstoffen.* Sämtliche Färbungen *unl. Azofarben*, die bisher nicht ätzbar waren, insbesondere die auf der Faser erzeugten *β*-Naphtholazofarbstoffe aus den Diazo- und Tetrazoverbb. von *α*- u. *β*-Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Diaminoazobenzol, o-Aminokresolbenzyläther, Nitrophenetidin, Chloranisidin, Diaminodiphenylamin usw., lassen sich nun mittels der bekannten Ätzmittel Aldehyd- und Ketonhydrosulfiten, bezw. -sulfoxylaten weiß- und buntätzen, wenn diese Färbungen vor der Ätzung mit den in den Patt. 122353, 123613, 128726, 130034, 130035 und 130036 (vgl. C. **1901**. II. 327 u. 875; **1902**. I. 612 u. 960) genannten, in der Technik als „*Solidogen*" bekannten, aromatischen *Aminobenzylbasen*, bezw. *Anhydroaminobenzylalkoholen* präpariert oder diese Verbb. den Ätzen zufügt.

Kl. 8n. Nr. 181721 vom 11/2. 1906. [5/3. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylaminbordeaux.* Genügend weiße Ätzeffekte lassen sich, wie bisher beim Paranitranilinrot, nun auch beim Ätzen des ihm chemisch nahestehenden *Naphthylaminbordeaux* erzielen, wenn man an Stelle des bisher benutzten *β*-Naphthols ein Gemenge von *β-Naphthol* und *β-Naphtholsulfosäure*, am besten *2,7-Säure*, verwendet.

Kl. 10 c. Nr. 182459 vom 8/6. 1906. [14/3. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179814 vom 24/6. 1903; vgl. S. 914.)

Hilmar Luedicke, Prostkergut bei Marggrabowa, O.-Pr., *Verfahren zur Herstellung von Torfbriketts aus lufttrockenem, zerkleinertem Torf in geschlossener Kammer unter Benutzung der natürlichen bituminösen Stoffe.* Um die Festigkeit der gemäß dem Hauptpatent hergestellten Briketts bei nicht genügendem Gehalt des Torfs an harzigen Bestandteilen zu sichern, werden dem zerkleinerten Torf, sobald er auf ca. 125° erhitzt, die Retorte behufs Pressens verläßt, noch pulverisierte Harze oder harzige Stoffe zugeführt, z. B. zugeblasen, welche, sofort schmelzend, einen dünnen, dichten Überzug auf dem Brikett und dessen einzelnen Teilen bilden.

Kl. 12 a. Nr. 180553 vom 28/10. 1903. [25/1. 1907.]

Maschinenfabrik F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Verdampfung, bezw. Destillation von Flüssigkeiten.* Um bei dem Verf. zur Verdampfung, bezw. Dest. von Fll., bei welchem unter Benutzung einer Reihe hintereinander geschalteter, von derselben Fl. im Gegenstrom durchströmter Verdampfgefäße die Dämpfe jedes vorhergehenden Körpers zur Beheizung des folgenden dienen, unter Vermeidung jeglichen Temperaturabfalls eine möglichst hohe Ausnutzung des Kühlmittels zu erreichen, wird nun das Kondensat der in den verschiedenen Verdampfgefäßen aus der zu verdampfenden, bezw. zu destillierenden Fl. gebildeten Dämpfe, welches sich in den Heizelementen der Verdampfgefäße niederschlägt, zur Vorwärmung der zu verdampfenden, bezw. zu destillierenden Fl. benutzt.

Kl. 12 e. Nr. 180598 vom 13/10. 1905. [6/2. 1907].

E. Besemfelder, Charlottenburg, u. **Wilhelm Schuler**, Isny, Württemberg, *Apparat zur Erzielung klarer Extrakte in unterbrochenem oder ununterbrochenem Arbeitsgang.* Dieser App. zur Erzielung klarer Extrakte in unterbrochenem oder ununterbrochenem Arbeitsgang besteht im wesentlichen aus einem von einem Mantel umgebenen stehenden oder liegenden, mit Boden- u. Deckelöffnung und gegebenenfalls mit Transportschnecke versehenen, zylindrischen Gefäß aus porösem Filterstein, der zweckmäßig in an sich bekannter Weise auf der dem Gute zugekehrten Seite feinporöse und auf der dem Gute abgewendeten Seite grobporöse Beschaffenheit besitzt.

Kl. 12 d. Nr. 181841 vom 2/5. 1906. [4/3. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur gleichzeitigen Trennung und Entwässerung von pflanzlichen, tierischen u. mineralischen Stoffen mit Hilfe der Elektrosmose.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei dem Verf. des Pat. 179086, vgl. C. **1906**. II. 1741 und **1907**. I. 1476) die festen Bestandteile sich insofern verschieden verhalten, als in einem Gemenge von Teilchen verschiedener Beschaffenheit, z. B. von verschiedenen chemischen Individuen (Sand, Ton, Kalk) oder auch von Teilchen verschiedener physikalischer Beschaffenheit (Korngröße, kolloidaler Zustand) diese sich verschieden rasch oder, soweit sie keine elektrosmotischen Eigenschaften besitzen, sich garnicht an der Elektrode ausscheiden. Aus einem *Gemenge von Sand und Ton* (Suspension) z. B. setzt sich nur der Ton an der Elektrode fest, während der elektrosmotischindifferente Sand in der Fl. zurückbleibt; von den Tonteilchen setzen sich zuerst die feinsten und erst später die gröberen ab, wodurch auch noch eine Fraktionierung der elektrosmotisch wirksamen Teilchen herbeigeführt werden kann. Auch kann man die festen Teilchen zwingen, auf ihrem Wege nach der Elektrode, an der sie abgeschieden werden sollen, durch die an der anderen Elektrode entstehenden Wasser-

schicht hindurchzuwandern, wo die gröberen Anteile sich von den feineren trennen können.

Kl. 12g. Nr. 180493 vom 2/11. 1905. [29/1. 1907].

K. Winkelblech, Cassel, *Verfahren zur Abscheidung von in wässerigen Flüssigkeiten gelösten Kolloidstoffen.* Des Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim einmaligen energischen Schütteln einer kolloidale Stoffe gelöst enthaltenden wss. Fl. mit KW-stoffen in Ggw. von Luft und kurzem Stehenlassen der Fl. die kolloidalen Stoffe zugleich mit den KW-stoffen an der Oberfläche der wss. Fl. zur Ausscheidung kommen und oberhalb derselben eine voluminöse gallertartige Schicht bilden. Der Vorgang der Ausscheidung von Kolloiden durch Schütteln mit KW-stoffen ist noch unaufgeklärt; jedenfalls handelt es sich um einen physikalisch-chemischen Prozeß, und zwar ist derselbe von außerordentlicher Empfindlichkeit, wie sich beispielsweise daraus ergibt, daß in einer kleinen Probe einer sehr verd. Gelatinelsg. mit nur 6 mg Gelatine im Liter die Ausscheidung der Gelatine noch deutlich wahrgenommen wird. Alle untersuchten *Kolloide*, so *Leim*, *Gelatine*, l. *Stärke*, *Eiweiß* etc. zeigten das angeführte Verhalten. *Menschenharn* ergibt regelmäßig kräftige Ausscheidungen von *Mucinen;* den *Bieren* wird Pflanzeneiweiß oder ähnliches entzogen. *Schwefel* und ebenso *Kolophonium* in alkal. Lsg. lassen sich in gleicher Weise aus ihren Lsgg. ausscheiden. Auch gewisse organische SS., wie die der *Seifen*, ergeben Ausscheidungen. Etwas schwächend auf die Empfindlichkeit der Rk. wirkt ein beträchtlicher Säuregehalt, sowie ein großer Salzgehalt der Fl. *Schlammwässer* aus *Wollkämmereien* werden nach Neutralisierung des Alkali oder schwacher Ansäuerung sofort geklärt; ebenso konnte *Hausabwasser* nach dem Verf. schnell und vollständig geklärt werden, wobei in beiden Fällen die Schwimmstoffe von den Kolloiden mitgenommen wurden. Für die Ausführung des Verf. kommt in erster Linie ein leichter KW-stoff oder ein KW-stoffgemisch, wie beispielsweise *Petroleum*, *Benzin*, *Paraffinöl*, zur Verwendung; doch gelingt die Ausscheidung der Kolloide auch mittels Stoffen, wie *Schwefelkohlenstoff*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff* und *Chlorbenzol*, während *Äther* sich als wenig wirksam erwies, vielleicht wegen zu geringer „innerer Reibung“.

Kl. 12g. Nr. 182200 vom 5/6. 1904. [12/3. 1907].

William Einot Guertler, Göttingen, *Verfahren zur Umwandlung schwer krystallisierbarer anorganischer chemischer Verbindungen in krystallisierte Form.* Die Umwandlung dieser Verbb. geschieht dadurch, daß sie oder ihre Bestandteile in geschmolzenem *Alkalimetaborat* (z. B. $NaBO_2$) gel. u. durch Abrauchen dieses Lösungsmittels zur Abscheidung gebracht werden. Diese *Metaborate* sind neutrale Stoffe und besitzen eine unbegrenzte Lösungsfähigkeit für alle *Oxyde*, *Silicate*, ja sogar *Carbide*, *Boride*, *Silicide*, *Phosphide*, *Nitride*, *Fluoride* und ähnliche Körper. Endlich aber sind die Alkalimetaborate leicht flüchtig; in einem offenen Platintiegel bei etwa 850—950° im Schmelzfluß erhalten, sieden sie in kurzer Zeit ab, und zwar *Lithiummetaborat* in etwa 8, *Natriummetaborat* in etwa 4, *Kaliummetaborat* in etwa 1 Stde., und lassen das Innere des Tiegels so blank und rein zurück wie etwa abgedampftes, dest. W. Nach dem neuen Verf. gelang es, *Olivin* (*Chrysolith*), *Zirkon*, *Beryll*, *Spinell* (*Smaragd*), sodann eine *Verb.* $NiOCr_2O_3$, deren Zus. dem Typus des Spinells ($MgO \cdot Al_2O_3$) nachgebildet ist, und ein *Siliciumcalciumcarbid* krystallisiert zu erhalten.

Kl. 12h. Nr. 180290 vom 28/4. 1905. [30/1. 1907].

Société anonyme d'électricité et d'automobiles Mors, Paris, *Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Entladungen, bei der eine drehbare lei-*

tende Welle mit einer Anzahl von ihr abstehender regelmäßig verteilter Elektroden versehen ist, die an einer Reihe von ringsum angeordneten nicht umlaufenden Gegenelektroden vorbeigeführt werden. Bei dieser Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Entladungen, bei der eine drehbare leitende Welle mit einer Anzahl von ihr abstehender, regelmäßig verteilter Elektroden versehen ist, die an einer Reihe von ringsum angeordneten nicht umlaufenden Gegenelektroden vorbeigeführt werden, bestehen die Elektroden an der drehbaren Welle aus Stäben, die parallel mit der Welle an senkrecht von dieser abstehenden Armen befestigt sind u. zusammen mit der leitenden Welle in der Längsrichtung verschoben werden können, während die nicht umlaufenden Gegenelektroden je an einem Schlitten, der in der Längsrichtung dieser Elektroden u. senkrecht zu den umlaufenden Elektroden verschoben werden kann, befestigt sind. Die nicht umlaufenden Elektroden können außerdem schwingbar angeordnet werden u. ragen ungefähr in der Richtung von Tangenten derart in die von den umlaufenden Elektroden beschriebenen Kreisbahnen hinein, daß sie von diesen Elektroden angehoben werden.

Kl. 12h. Nr. 180691 vom 19/8. 1905. [6/2. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur Behandlung von Gasen mit dem elektrischen Lichtbogen mit Hindurchführen leitender fester Körper zwischen feststehende Elektroden in regelmäßiger Zeitfolge.* Bei dem Verf., Gase mit dem elektrischen Lichtbogen zu behandeln, wobei zwischen feststehenden Elektroden in regelmäßiger Zeitfolge ein leitender Körper hindurchgeführt wird, um die Entladungen abwechselnd einzuleiten u. zu unterbrechen, kann es leicht vorkommen, daß die Entladungen von dem die Zündung bewirkenden Leiter mitgerissen werden, so daß die Unterbrechung der einzelnen Lichtbogen nicht rechtzeitig erfolgt. Dieser Übelstand macht sich besonders dann geltend, wenn die Elektroden an ein Starkstromnetz angeschlossen sind. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß die zu behandelnden Gase in einem Strom von solcher Stärke zwischen die Elektroden geblasen werden, daß die Unterbrechung der Entladungen durch den Gasstrom erfolgt.

Kl. 12h. Nr. 181656 vom 22/12. 1904. [23/2. 1907].

Rudolf Schaar, Berlin, *Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von technisch reinen Gasen oder von Gemischen zweier Gase in beliebigem Mischungsverhältnis im elektrolytischen Apparat selbst ohne Diaphragma und unter Anwendung von zwischen den Elektroden entgegengesetzter Art angeordneten Schirmen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die an den Elektroden sich entwickelnden Gase *Wirbel* um dieselben erzeugen, deren Durchmesser in einer bestimmten oder annähernd bestimmten Beziehung stehen zu den Flächen, von welchen sie ausgehen, sowie zu dem in der Zeiteinheit entwickelten Gasvolumen. Diese Beobachtung wird in der Art benutzt, daß zwischen senkrecht und nahe nebeneinander stehenden Elektroden ein in den Elektrolyt eintauchender und gleichzeitig die Gasräume der beiden Elektroden gegeneinander abschließender Schirm angeordnet wird, und daß durch Relativbewegung der Elektroden gegeneinander und gegen den Schirm das Verhältnis der einander unterhalb der unteren Schirmkante frei gegenüberstehenden Elektrodenflächen so eingestellt wird, daß von den sich bildenden Gaswirbeln je nach der gewählten Einstellung der Elektroden und des Schirmes ein bestimmter Teil von der einen Elektrode nach dem anderen Elektrodenraum übertritt und sich mit dem Gase in demselben mischt. Demgemäß werden bei der neuen Vorrichtung sowohl die Elektroden, als auch die Schirme zwischen den Elektroden in der Höhenrichtung einstellbar angeordnet, so daß durch Auf- und Abbewegen der Elektroden und des, bezw. der Schirme die Durchmesser der entstehenden Gaswirbel beliebig

geregelt werden können. Beispielsweise gelingt es in derartigen App., ohne Diaphragma *Wasserstoff* und *Sauerstoff* technisch rein, d. h. je zu etwa 98—99% aufzufangen, wenn die eine Elektrode in doppelter oder annähernd doppelter Fläche der anderen Elektrode frei gegenübersteht.

Kl. 12i. Nr. 180562 vom 15/8. 1905. [29/1. 1907].

Richard Kother, Cunewalde, *Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge.* Bei diesem *App. zur elektrolytischen Erzeugung von Bleichlaugen*, bei welchem in bekannter Art durch die nichtleitenden Scheidewände der nebeneinander liegenden Abteilungen je eine doppelpolige Elektrode derartig hindurchgeführt ist, daß in den einzelnen Abteilungen die Elektrodenhälften parallel übereinander zu liegen kommen, und zwar immer die Kathode über der Anode, ist nun die Elektrode in jeder nächstfolgenden Scheidewand höher als in der vorhergehenden Scheidewand angeordnet, um die Elektroden in Form von geraden Platten, Netzen oder Stäben verwenden zu können. Derartige gerade Elektroden haben gegenüber den bisher bekannten, in analog eingerichteten App. verwendeten, besonders geformten Elektroden den Vorteil, daß sie billiger herzustellen sind. Auch ist der bei Anwendung der geraden Elektroden gemäß vorliegender Erfindung innerhalb der Scheidewand liegende unwirksame Teil kürzer als bei Anwendung anders geformter Elektroden.

Kl. 12i. Nr. 181991 vom 21/6. 1905. [1/3. 1907].

Ottokar Serpek, Luterbach b. Solothurn, *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.* Zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbb. wird *Aluminiumcarbid*, vorteilhaft in pulverisiertem Zustande, bei erhöhter Temperatur der Einw. von *Stickstoff* ausgesetzt. Man kann das Aluminiumcarbid auch zuerst mit *Kohle* mischen; durch diese *Kohleverdünnung* erfolgt nicht nur die Stickstoffaufnahme schneller und leichter, sondern auch die Ausbeute an gebundenem Stickstoff, auf den Carbidgehalt der Mischung berechnet, und mithin auch die Ausbeute an Stickstoffverbb. wird wesentlich verbessert. Bei nicht sehr stark verd. Aluminiumcarbidgemischen, besonders jedoch bei Verwendung von unverd. Material kann der stark exothermische Verlauf der Stickstoffaufnahme beobachtet werden. Bringt man die M. in einen Tiegel, den man z. B. in ein Gebläsefeuer hineinsetzt, so erglüht alsbald der Tiegelinhalt unter starker Lichtausstrahlung. Die Rk. erfolgt innerhalb weniger Minuten, und das Ergebnis ist eine fast harte bläuliche M., die meist kein Carbid mehr enthält, und die an feuchter Luft intensiv nach Ammoniak riecht. Mit kochendem W. läßt sich annähernd der gesamte bei diesem Prozeß aus der Luft aufgenommene Stickstoff als Ammoniak austreiben; das neue Verf. soll daher zur Gewinnung von *Ammoniak aus Luft* dienen.

Kl. 12i. Nr. 181992 vom 15/4. 1906. [2/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181991 vom 21/6. 1905; vgl. vorstehend.)

Ottokar Serpek in Luterbach bei Solothurn, *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß der Stickstoff im Gemisch mit *Salzsäuregas* oder *Schwefeldioxyd* auf das Aluminiumcarbid zur Einw. gebracht wird, wodurch die B. der Stickstoffverbindungen wesentlich gefördert wird. Die Menge der dem Stickstoff zuzusetzenden Säuregase braucht nur sehr gering zu sein, um diese Wirkung zu erzielen.

Schlufs der Redaktion: den 29. April 1907.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger und gasförmiger Massen im Grofsbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Preis 3 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der denkbar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

Nicht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer Fabrikate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird die Broschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem Blick die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufriedenstellenden Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch Bergwerks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie die Anwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur soviel sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt, daß die zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei welcher zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und Ansammlung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer ebenso schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff gibt dazu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern selbst vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.

Wie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode ein verbilligendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen und Zuckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte — und die Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser Dank wissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht mehr gezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu verseuchen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten ebenso zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-Quelle war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen, diese Verunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Wasserkraft.

Zur Gründung einer

Fabriks-Filiale in Österreich

ist eine konstante, fast kostenlose Wasserkraft, ca. 18 HP mit zwei Gebäuden, Stallung und ca. 1 Hektar Grund, an einer bayerischen Einbruchstation in Österreich gelegen, sehr preiswert **zu verkaufen.** Anfragen unter **M. T. 9978** an **Rudolf Mosse, München** erbeten. [179]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

---

[127]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke,

Arnstadt i. Th. [134]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 21.
S. 1521—1560.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I.
22. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse,
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Konowalow (D.), Gegenseitige Einw. der Stoffe in Lsg. auf Grund ihrer Dampfdruckwerte 1521.

Smirnow (W.), Schichtenbildung in Lsgg. unter dem Einfl. von Salzen 1522.

Broniewski (W.), Elektr. Widerstand und Ausdehnung der Metalle 1523.

Van Laar (J. J.), Dissoziation v. gesätt. Lsgg. eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln und von Lsgg. im Teilungsgleichgewicht 1523.

von Hasslinger (R.), Metallische und elektrolyt. Leitung 1524.

Grunmach (L.), Einfl. transversaler Magnetisierung auf die elektr. Leitungsfähigkeit der Metalle 1525.

Franck (J.) und Pohl (R.), Best. der Ionenbeweglichkeit in kleinen Gasmengen 1525.

Gehrcke (E.) und Reichenheim (O.), Anodenstrahlen 1525.

Stark (J.), Latente Fluorescenz u. optische Sensibilation 1526.

Stark (J.) u. Meyer (R.), Fluorescenz von Benzolderivaten 1526.

Anorganische Chemie.

Flaschner (O.), Elektroredukt. des Hydroxylamins und der HNO_3 1527.

Barbieri (G. A.), Oxydation der Cero- zu Ceriverbb. 1529.

Barbieri (G. A.) u. Volpino (A.), Katalyt. Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden 1529.

Blanc (G. A.), Zerfallskonstante des Radiothoriums 1530.

Bellucci (I.) u. Dominici (F.), Kobaltokaliumkobaltit 1530.

Cambi (L.), Bildung der Doppelsalze in Lösungsmitteln 1531.

Schenck (R.), Elektr. Leitfäh. der Legierungen und die Elektronentheorie 1531.

Organische Chemie.

Higley (L. A.), Verh. von Na und Na-Alkoholaten gegen Ester der Essigsäure 1532.

Menschutkin (B.), Verbb. v. $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Säurederivaten 1534.

Fischer (E.) u. Abderhalden (E.), Verh. v. Polypeptiden gegen Pankreassaft 1534.
Behrend (R.), Glucose, deren Phenylhydrazone und Oxime 1535.
Morse (H. N.), Frazer (J. C. W.) u. Lovelace (B. F.), Osmot. Druck und Gefrierpunktserniedrigung von Glucoselsgg. 1536.
Cross (C. F.) und Bevan (E. I.), Cellulose-peroxyd 1537.
Ciusa (R.) u. Agostinelli (C.), Additionsprodd. der Derivate des Trinitrobenzols mit N halt. aromat. Verbb. 1537.
Kohler (E. P.) und Dover (M. V.), Einw. von Organomagnesiumverbb. auf cyclische Ketone 1538.
Koritschoner (F.), Abietinsäure 1542.
Abderhalden (E.) und Baumann (L.), Monoaminosäuren des kryst. Oxyhämoglobins aus Hundeblut 1542.
Angeli (A.) und Marchetti (G.), Indole 1542.
Bernardo (O.), Verbb. der gemischten Organomagnesiumverbb. mit Pyridin- und Chinolinbasen 1543.
Schmidt-Nielsen (S.), Aussalzbarkeit des Caseins und Paracaseins durch Kochsalz 1543.
Harries (C.) und Langheld (K.), Verh. des Caseins gegen Ozon 1544.
Harries (C.) und Langheld (K.), Verhalten der Eiweißspaltprodd. u. Zuckerarten gegen Ozon 1545.
Abderhalden (E.) und Emmerling (O.), Abbau von Gliadin durch den Bacillus mesentericus vulgatus 1546.
Abderhalden (E.) und Sasaki (T.), Monoaminosäuren des Syntonins aus Rindfleisch 1547.
Abderhalden (E.) und Přibram (H.), Monoaminosäuren des Albumins aus Kuhmilch 1547.

Physiologische Chemie.

Schmidt-Nielsen (S.), Molkeneiweiß und Labgerinnung 1547.
Sasaki (K.), Best. der nicht dialysablen Stoffe des Harns 1547.
Savarè (M.), Gehalt des Frauenharns an adialysablen Stoffen 1548.
Abderhalden (E.) und Koelker (A. H.), Verwendung optisch-aktiver Polypeptide zur Prüfung proteolytischer Fermente 1548.
Cohnheim (O.), Spaltung des Nahrungseiweißes im Darm 1548.
Bang (I.), Ljungdahl (M.) und Bohm (V.), Glykogenumsatz in der Kaninchenleber 1549.
Abderhalden (E.), Baumann (L.) und London (E. S.), Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes 1549.
Abderhalden (E.), Funk (C.) u. London (E. S.), Assimilation des Nahrungseiweißes im Organismus 1550.
Abderhalden (E.) u. Schittenhelm (A.), Abbau racemischer Aminosäuren im Organismus des Hundes 1551.
Abderhalden (E.) und Deetjen (H.), Abbau v. Polypeptiden durch die Blutkörperchen des Pferdes 1552.
Falta (W.), Grote (F.) und Staehelin (R.), Kraft- und Stoffwechsel und zeitl. Ablauf der Zers. bei verschiedener Ernährung beim Hund 1552.

Medizinische Chemie.

Spiegel (L.), Lokalanästhetika 1553.
Voit (C.), Eiweißzers. bei Atemnot 1553.
Leathes (J. B.), Ausscheid. von N, Kreatinin und Harnsäure bei Fieber 1553.
Underhill (F. P.), Vork. von Milchsäure im Harn einer Schwangeren 1553.

Analytische Chemie.

Langbein (H.), Einfluß von H-haltigem O bei Heizwertbest. 1554.
Graefe (E.), Einfluß von H-haltigem O bei Heizwertbest. 1554.
Deussen (E.) und Kessler (H.), Best. des Fluors und Eisenfluorids 1554.
Mayeda (M.), Nachweis des Tryptophans u. Phenylalanins 1555.
Lehmann (P.) u. Stadlinger (H.), Polarimetr. Best. d. Zuckerarten im Honig 1555.

Technische Chemie.

Thumm (K.) u. Schiele (A.), Sterilisierung und Filterung von Trinkwasser durch das Ferrochlorverf. 1556.
Steuernagel (C.) u. Grosse-Bohle (H.), Einfluß der Niederschläge und Abwässer auf die Zus. des Rheinwassers 1556.
von Jüptner (H.), Kleingefüge des Stahls 1556.
Klein (A.), Cellulosefabrikation 1557.
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe 1557.
Guedras (M.), Firnisse 1557.
Massot (W.), Faser- und Spinnstoffe 1557.
Foix, Strahlung von Glühstrümpfen 1557.

Patente.

Evers (R.), Verf. und Anlage zum Denitrieren 1557*.
Fleischer (J.), Regenerierung von Abfallschwefelsäure 1558*.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Darst. von NO_2 und HNO_3 aus N und O 1558*.
Rinck (B.), Elektrolyt. Gewinn. von Brom und Jod aus Abwässern 1559*.
Siepermann (W.), Vermeidung der Zers. v. Lsgg. der cyansauren Alkalien beim Erwärmen 1559*.
Chemische Fabrik „Schlempe“, Darst. von Cyanverbb. aus Schlempe 1559*.
Kaiser (K.), Darst. v. NH_3 aus N u. H. 1560*.
Lingner (R. A.), Feste Kondensationsprodd. aus Copaivabalsam 1560*.

Namenregister.

Abderhalden, E. 1534. 1542. 1546. 1547. 1548. 1549. 1550. 1551. 1552.
Agostinelli, C. 1537.
Angeli, A. 1542.
Bohm, V. 1549.
Bang, I. 1549.
Barbieri, G. A. 1529.
Baumann, L. 1542. 1549.
Behrend, R. 1535.
Bellucci, I. 1530.
Bevan, E. I. 1537.
Blanc, G. A. 1530.
Broniewski, W. 1523.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 21. 22. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Konowalow, *Über gegenseitige Wirkungen der Stoffe in Lösungen auf Grund ihrer Dampfdruckwerte.* Ausgehend von der Voraussetzung, daß der Lösungsvorgang das Ergebnis derselben chemischen Wrkgg. darstellt, welche auch das Zustandekommen chemischer Verbb. bedingen, kommt Vf. zu dem Schlusse, daß diese Wrkgg. dem Prod. der chemischen Massen der sich beteiligenden Stoffe proportional sein müssen. Die chemischen MM. einer Lsg. sind uns durch ihre Zus., ausgedrückt in Molenbrüchen x und $1-x$, gegeben. Das Zustandekommen chemischer Einw. zwischen den Komponenten einer solchen Lsg. wird durch den Verlauf der Partialdruckkurven angezeigt. Bedeuten nämlich P_1 und P_2 die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten, p_1 und p_2 ihre Partialdrucke in der Lsg., so wird beim Ausbleiben chemischer Wrkg. die Abhängigkeit der Partialdrucke (p_1, p_2) von der Zus. der Gemische (x, $1-x$) durch die Gleichungen: $p_1 = P_1 x$ u. $p_2 = P_2(1-x)$ ausgedrückt. Mit anderen Worten, die Partialdruckkurven müssen für diesen Fall einen geradlinigen Verlauf aufweisen. Bilden sie irgend welche konvexe oder konkave Kurven, deren Verlauf im allgemeinen durch die Gleichungen:

$$p_1 = P_1 x \pm k \cdot P_1 \cdot f(x) \text{ und } p_2 = P_2(1-x) \pm k \cdot P_2 \cdot f(1-x)$$

gegeben ist, so finden zwischen den Komponenten der Lsg. chemische Wrkgg. statt. Gewöhnlich nimmt man an, daß chemische Wrkgg. nur dann stattfinden, wenn die Partialdruckkurven der Komponenten erniedrigt sind, d. h. wenn $p = Px - k \cdot P \cdot f(x)$ ist. Zahlreiche Tatsachen weisen aber darauf hin, daß auch bei erhöhten Partialdruckkurven, d. h. wenn $p = Px + k \cdot P \cdot f(x)$ ist, chemische Wrkgg. nicht ausgeschlossen sind. So hatte Lescoeur für feste Salzhydrate Dissoziationsdrucke des W. beobachtet, die gegen das arithmetrische Mittel bedeutend erhöht waren. Gleichfalls erhöhte Partialdrucke weisen die unter bedeutenden Wärmeentw. zustandekommenden Lsgg. von W. in Pyridin und A. auf.

Der Charakter einer chemischen Wrkg., welche in der Lsg. stattfindet, wird durch die analytische Form der Funktion $f(x)$ angezeigt. Für Lsgg. nichtassoziierter Stoffe nimmt diese Funktion die einfache Gestalt $f(x) = x^n(1-x)^m$ an, in welcher die Exponenten n und m ganze Zahlen bedeuten. Die absoluten Werte dieser Exponenten werden durch die Ordnung der in der Lsg. stattfindenden Rk. bestimmt. So hat $f(x)$ für bimolekulare Rkk. die Form: $x(1-x)$ für trimolekulare $x(1-x)^2$, für tetramolekulare $x(1-x)^3$ etc.

Experimentell läßt sich die Ordnung der Rk. aus der Lage der maximalen Abweichnng der Partialdruckkurve vom linearen Verlauf, d. h. aus der Lage des Maximums des Ausdrucks $(p - Px)_{\text{max.}} = \Delta_{\text{max.}}$ ermitteln. Für bimolekulare Rkk. liegt nämlich $\Delta_{\text{max.}}$ bei $x = {}^1/_2$, für trimolekulare bei $x = {}^2/_3$, für tetramolekulare bei $x = {}^3/_4$ etc.

Vf. findet, daß Gleichung: $p_1 = P_1 x + k P x(1-x)$ die Partialdrucke des

Äthylbromids in Gemischen mit Buttersäure recht gut wiedergibt. Andererseits ließen sich durch Gleichungen von der Form $p_1 = P_1 x \pm k P x (1-x)^2$ die Partialdrucke der Komponenten folgender binärer Gemische ausdrücken: Äthyläther + Nitrobenzol, Amylen + Pseudocumol, Äthyläther + Pseudocumol, Äthylformiat + Äthylbenzoat, Isopentan + Äthylbenzoat (alle nach früheren Messungen des Vfs., Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34.** 738; C. **1903.** I. 551), ebenso wie auch diejenigen der Gemische von: Äthylacetat + Äthyljodid, Aceton + Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid + Bzl., Äthylacetat + Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid + Tetrachlorkohlenstoff, die sämtlich von ZAWIDZKI untersucht waren (Ztschr. f. physik. Ch. **35.** 129; C. **1900.** II. 1005).

Die Partialdrucke normaler Fll. in Lsgg. von assoziierten Fll. sollen durch Gleichungen von der Form: $p_1 = P_1 x + k_1 P_1 x (1-x) + k_2 P_1 x (1-x)^2$ ausgedrückt werden, wie dies an den Gemischen von: Isopentan + Buttersäure, Isopentan + Äthylbenzoat und Methylformiat + Pseudocumol gezeigt wird.

Zuletzt versuchte Vf., obige Gleichungen auch auf die Partialdrucke binärer Flüssigkeitsgemische anzuwenden, die sich in dem kritischen Lösungsgebiet befinden. Betrachtungen über die Änderung der Konstante k_1 der Gleichung:

$$p_1 = P_1 x + k_1 P x (1-x)^2,$$

mit Annäherung des Flüssigkeitsgemisches an seine kritische Lösungstemperatur, führten den Vf. zu dem Schlusse, daß diese Konstante ihrerseits eine Funktion der Zus. des Gemisches von der Form $k_1 = k_2 [x^2 + k_3 (1-x)^2]$ sein muß. Demnach werden die Partialdrucke der Komponenten binärer Flüssigkeitsgemische in ihrem kritischen Lösungsgebiet durch Gleichungen von der Form:

$$p_1 = P_1 x + k_2 P_2 x (1-x)^2 [x^2 + k_3 (1-x)^2]$$

wiedergegeben. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde für Gemische von Amylen + Anilin bei 18,1 u. 25,1° und für Gemische von Isopentan + Dichloressigsäure bei 0 u. 18,1° dargetan. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39.** 54—78. 24/4.; Journ. de Chim. physique **5.** 1—28. [23/1.] Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

W. Smirnow, *Über die Schichtenbildung in Lösungen unter dem Einflusse von Salzen.* Vf. studierte den Einfluß verschiedener Salze auf die Entmischungstemperatur einer 16,47%/oigen *Isobuttersäurelösung.* Die Messungen wurden nach der bekannten ALEXEJEWschen Röhrchenmethode ausgeführt, indem das Auftreten und Verschwinden der Trübung beim Abkühlen, resp. Erwärmen der betreffenden Lsgg. bestimmt wurde. Die Unterschiede beider Temperaturen bewegten sich in den Grenzen von 0,2—0,8°. Ihr Mittelwert wurde als Entmischungstemperatur angenommen. Untersucht wurden hauptsächlich die Chloride der Metalle der ersten, zweiten und dritten Gruppe des periodischen Systems. Für Chloride der Alkalimetalle wurde gefunden, daß mit abnehmendem At.-Gew. des Metalls die molekularen Salzmengen, welche bei derselben Temperatur die Entmischung der Lsg. verursachten, ebenfalls geringer würden. Die beobachtete Reihenfolge war: $CsCl$, $RbCl$, NH_4Cl, KCl, $NaCl$, $LiCl$. Ganz dieselbe Regelmäßigkeit wurde auch für die Chloride der Erdalkalimetalle konstatiert, deren Entmischungsvermögen mit abnehmendem At.-Gew. des Metalls in der Reihenfolge: $CdCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ stark zunimmt. Außerdem nimmt das Entmischungsvermögen der Chloride beim Übergang von den Alkalimetallen zu den Erdalkalimetallen und von diesen letzteren zu den Erdmetallen ab. Hieraus schließt Vf.: die Fähigkeit der Salze, bei gegebener Temperatur die Entmischung einer Lsg. hervorzurufen, steigt für Metalle derselben Gruppe des periodischen Systems in dem Maße, wie ihre At.-Geww. abnehmen. Für Metalle derselben Hori-

zontalreihe des periodischen Systems nimmt das Entmischungsvermögen ihrer Salze mit steigender Wertigkeit zu. Das Entmischungsvermögen der Salze desselben Metalls, aber verschiedener SS. nimmt in der Reihenfolge von: NO_3— nach Br, $\frac{1}{2}H_2SO_4$, Cl zu.

Als Ursache der Schichtenbildung sieht Vf. das Hydratationsvermögen der Salze an. Eine 16,49%ige Isobuttersäurelsg. ist in bezug auf die S. ungesättigt. Fügt man ihr allmählich ein Salz hinzu, so bindet dies einen Teil der freien Wassermolekel, bis die Lsg. in bezug auf Isobuttersäure übersättigt wird, u. eine Trübung derselben auftritt. Demnach muß das Entmischungsvermögen der Salze parallel ihrem Hydratationsvermögen steigen. Die vom Vf. in bezug auf das Entmischungsvermögen beobachtete Reihenfolge der Kationen: Cs, Rb, NH_4, K, Na, Li, Cd, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, u. Anionen: NO_3, Br, $\frac{1}{2}SO_4$, Cl stimmt in großen Zügen mit der von W. BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 185; C. **1902**. I. 967) und von JONES (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 244; **49**. 385; C. **1904**. I. 421; II. 1088) gefundenen Reihenfolge derselben Ionen in bezug auf ihr Hydratationsvermögen.

Für die kritische Lösungstemperatur der Isobuttersäure gibt ROTHMUND (Ztschr. f. physik. Ch. **26**. 433; C. **98**. II. 573) —24,3° u. FRIEDLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. **38**. 385; C. **1901**. II. 966) —25,8° an. Vf. findet für ein KAHLBAUMsches Präparat —15,72°. Diese großen Temperaturunterschiede sind durch schwer zu beseitigende Verunreinigungen bedingt. Nach mehrmaliger Fraktionierung des KAHLBAUMschen Präparates erhielt Vf. für die kritische Lösungstemperatur desselben 23,25°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 78—102. 24/4. 1907. [22/11. 1906.]; Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 667—82. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Witold Broniewski, *Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle. 2. Abhandlung.* (Forts. von Journ. de Chim. physique **4**. 285; C. **1906**. II. 657.) Die in der ersten Abhandlung abgeleiteten Gesetze gelten nur für einatomige Stoffe. Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, die Grenzen dieser Gültigkeit festzustellen und daraus auf die Atomzahl verschiedener Metalle zu schließen. Ni ist demnach bis 830° und Fe bis 370° mehratomig, die anderen Metalle zeigen bei tiefen Temperaturen dieselben Unregelmäßigkeiten, die diese Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzen, und zwar nimmt der Widerstand mit sinkender Temperatur zu rasch ab; dies trifft besonders bei den Metallen Pt, Ag, Au und Al zu, während Hg, Pb und Cd bis —183° nicht assoziiert zu sein scheinen. Zu demselben Resultat führt die Diskussion der allerdings noch spärlichen Beobachtungen über die Wärmeausdehnung, die Thermoelektrizität und die spezifische Wärme der Metalle. Besonders die letztere zeigt ähnliche Abweichungen bei tiefen Temperaturen wie der elektrische Widerstand. Die meisten Metalle scheinen also ebenso wie die Metalloide bei gewissen Umwandlungstemperaturen tiefgreifende Zustandsänderungen zu erleiden, auch wenn diese äußerlich nicht so gut sichtbar sind. Dieser Satz ist schon von LE CHATELIER ausgesprochen worden. Den Schluß der Abhandlung bildet eine Bibliographie über den elektrischen Widerstand der Metalle von 1821—1905. (Journ. de Chim. physique **5**. 57—80. 18/3. 1907. [Dez. 1906.] Nancy.) SACKUR.

J. J. Van Laar, *Über den Dissoziationsgrad gesättigter Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln und von Lösungen, welche im Teilungsgleichgewicht stehen.* WALDEN hat (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 707; C. **1906**. II. 483) gefunden, daß die gesättigten Lsgg. von *Triäthylammoniumjodid* in einer großen Zahl von Lösungsmitteln etwa den gleichen Dissoziationsgrad (bei 25° 0,48) haben, obwohl die Löslichkeit selbst eine sehr verschiedene ist und im Verhältnis von 1:160 variiert. Daß dem so sein muß, läßt sich leicht ableiten, denn gesättigte

Lsgg. stehen miteinander im Teilungsgleichgewicht bezüglich Ionen und nicht dissoziierten Molekülen. Und daraus folgt, wie der Vf. ausführlich ableitet, daß sie gleich stark dissoziiert sein müssen. Die gesättigten Lsgg. sind also nur ein Spezialfall vom Teilungsgleichgewicht. Auf den Beweis kann nicht näher eingegangen werden. Es wird ferner abgeleitet, daß sich die Gleichgewichtskonzentrationen beim Teilungsgleichgewicht und somit auch die Sättigungskonzentrationen angenähert wie die Dissoziationskonstanten in den betreffenden Lösungsmitteln verhalten (ABEGG-BODLÄNDER: Zusammenhang zwischen Löslichkeit u. Ionisierungstendenz!). Das gilt immer nur von ein und demselben Elektrolyten. Vergleicht man zwei Elektrolyte im gleichen Lösungsmittel, so sind die Löslichkeiten nicht nur von den Dissoziationsgraden, sondern auch von den Löslichkeitskonstanten abhängig. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 567—74. 28/3. 1907. [Dezember 1906].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf von Hasslinger, *Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung.* Vf. bespricht die Kriterien der Elemente, nach denen sie zu Metallen oder Nichtmetallen zu rechnen sind. Er findet, daß mit dem Wachstum des At.-Gew. auch eine Zunahme der metallischen Eigenschaften verbunden ist, als ob mit dem Anwachsen des At.-Gew. ein stufenweiser Übergang von Nichtmetallen zu Metallen vor sich geht. Ähnlich, wie die Eigenschaften der Elemente sich mit Änderung des At.-Gew. wandeln, kann man eine Eigenschaftsänderung mit der Temperatur beobachten; so ist der S bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb, bei erhöhter fast schwarz. Die mit den meisten metallischen Eigenschaften ausgestattete Form des C bildet sich z. B. beim hohen Erhitzen. Es ist daher mit einigem Recht anzunehmen, daß alle Elemente dadurch auf einen gleichen Grad metallischer Eigenschaften gebracht werden können, daß man ihre Temperaturen entsprechend verschieden wählt. Hiernach müßten alle Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur Metalle sind, beim absoluten Nullpunkt zu Nichtmetallen, Nichtleitern des elektrischen Stromes werden. Das stimmt mit den Beobachtungen CALLENDARS, DEWARS, Lord KELVINS überein. Die Unterscheidung zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern ist dadurch erschwert, daß bei den letzteren Zersetzungsprodd. nicht immer beobachtet werden können. Aus den Temperaturkoeffizienten kann man einen Schluß über die Art der Leitfähigkeit auch nicht ziehen. Vf. findet zur Unterscheidung die folgende Methode brauchbar. Metalle zeigen gegen Stoffe, in denen ihre Ionen existenzfähig sind, eine Lösungstension, erkennbar durch eine EMK. zwischen Metall und Lsg. Bringt man daher eine Verb., deren Leitfähigkeitsart zur Unters. steht, mit ihrem Metall u. einer Elektrode aus unangreifbarem Metall in Berührung, so wird eine EMK. auftreten, wenn die Verb. elektrolytisch, keine EMK., wenn sie metallisch leitet. Ein weiteres Kriterium der metallischen Eigenschaft eines Stoffes ist seine Undurchsichtigkeit.

Bisher ist man gewöhnt, anzunehmen, daß ein Element nur metallisch leiten kann, daß elektrolytisch nur Verbb. leiten können. Daß feste Stoffe auch elektrolytisch leiten können, ist schon nachgewiesen. Betrachtet man unter dem Gesichtspunkt, daß feste Stoffe metallisch und elektrolytisch leiten können, einzelne von ihnen, so findet man für J, daß es das äußere Bild der metallischen Leitfähigkeit bildet, obgleich die Leitfähigkeit zweifellos elektrolytischer Natur ist. Beim S konnte nahe seinem Kp. eine Polarisationsspannung von 0,3 Volt konstatiert werden. Aus diesem und anderen Gründen ist auf elektrolytische Leitfähigkeit auch bei diesem Stoff zu schließen. Während Ag_2S bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytische Leitfähigkeit zeigte, war sie bei ca. —130° metallischer Art. Da ein sprunghafter Übergang von einer zur anderen Art nicht zu beobachten ist, muß man annehmen, daß beide nebeneinander existieren. Auch beim CuS ist bei einem mit 500° beginnenden Temperaturintervall eine gemischte Leitfähigkeit anzunehmen.

Die gleiche Annahme gilt für das Eisenoxyduloxyd, das bei höherer Temperatur elektrolytische Leitfähigkeit zeigt. Aus diesen Tatsachen, zu denen noch hinzukommt, daß der Widerstand der Kohle mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum abnimmt und dann mit weiter steigender Temperatur wieder zunimmt, ersieht man, daß Übergänge zwischen metallischer u. elektrolytischer Leitfähigkeit existieren. Vf. folgert weiter, daß auch bei den Metallen Ionenleitfähigkeit vorhanden ist, indem diese wahrscheinlich materiell gleich, nur durch die Ladung verschieden sind. Die hohe Leitfähigkeit der Metalle ist dann so zu erklären, daß einesteils die Zahl der Ionen sehr groß, und ihre Beweglichkeit keine geringe ist. Mit dieser Annahme kann man verstehen, daß bei den Metallen die Dissoziation beim absoluten Nullpunkt ausgeschlossen ist, bei steigender Temperatur mit der Leitfähigkeit auftritt und zunimmt zufolge der Zunahme der Beweglichkeit der Ionen, daß andererseits je nach Größe der Dissoziationswärme eine Änderung des Dissoziationsgrades eintreten wird. Für Gleichheit der beiden Leitfähigkeitsarten spricht die Gleichheit des THOMSON- und PELTIERschen Effektes, sowie überhaupt der thermoelektrischen Erscheinungen. Wenn metallische u. elektrolytische Leitfähigkeit zusammenfallen können, so kann man annehmen, daß jene gleich dieser ist, denn sonst könnten Ionen in einem metallisch leitenden Stoff nicht existieren. (Monatshefte f. Chemie **28**. 173—207. 8/4. [10/1.] Prag. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Leo Grunmach, *Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle.* (*Nach gemeinsam mit* **Franz Weidert** *ausgeführten Versuchen.*) (Ann. der Physik [4] **22**. 141—79. 28/12. 1906. — C. **1907**. I. 605.) SACKUR.

J. Franck und **R. Pohl**, *Eine Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in kleinen Gasmengen.* In Gasen, von denen nur geringe Mengen zur Verfügung stehen, läßt sich nach den bisher vorgeschlagenen Methoden die Geschwindigkeit von Ionen mit beiden Vorzeichen nicht messen. Die Ionen werden außerhalb des eigentlichen Meßkondensators erzeugt und mit geringer Geschwindigkeit durch die Öffnungen des eine Kondensatorplatte bildenden Drahtnetzes in das Wechselfeld gebracht. Die Ionen liefert ein radioaktives Präparat, das so abgeblendet ist, daß keine ionisierende Strahlung in das Wechselfeld dringen kann. Das Drahtnetz bildet mit einer zweiten Platte ein konstantes Gleichstromfeld, in dem sich das Präparat befindet. Die drei Platten liegen in einer kleinen geerdeten Glasdose, in die das zu untersuchende Gas eingeleitet wird. Meßverss. mit Luft geben für die Beweglichkeiten der negativen und positiven Ionen gute Zahlen, wobei mit 25 ccm Luft gearbeitet wird; doch kann man die Dimensionen noch weiter verkleinern, so daß die Edelgase der Messung zugänglich werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 69—75. 28/2. [8/2.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke und **O. Reichenheim**, *Anodenstrahlen.* (*Zweite Mitteilung; cf.* S. 687.) Die Vff. nehmen als Anode einen Pt-Draht, der in der zentralen Bohrung eines kleinen, bis auf die Vorderfläche mit Glas umgebenen Salzzylinders steckt, als Kathode einen die Anode umgebenden Al-Ring. Sie wenden höhere Spannungen an als früher. Der Anode gegenüber befindet sich ein Glimmerschirm, auf welchem sich Anodensubstanz ansammelt. Bei den höchsten Verdünnungen leuchtet nur Anode und Schirm in der Farbe der betreffenden Metallionen. Den Weg der Anodenstrahlen markiert eine Fackel in der gleichen Farbe. Als Salz empfiehlt sich das leicht schm. Gemisch von LiBr, LiJ und NaJ mit etwas Graphit- oder oder Zn-Pulver. Man kann zugleich Anoden- und Kathodenstrahl sichtbar machen und zeigen, daß nur der Kathodenstrahl vom Magneten abgelenkt wird. Die

Strahlen legen größere Strecken im Gasraum zurück und erzeugen Fluorescenz. Von einer kalten Anode gehen nie Strahlen aus. Die „erste Schicht" des Kathodenlichts hat stets die der Salzanode entsprechende Farbe. Die Existenz von Anodenstrahlen erklärt die positive Ionisation im Lichtbogen ohne Zwang. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 76—83. 28/2. [8/2.*] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.)
W. A. Roth-Greifswald.

J. Stark, *Latente Fluorescenz und optische Sensibilation.* Der einfache Benzolring ist ein Fluorophor (S. 1238). Das Fluorescenzspektrum des einzelnen Moleküls muß mit dem zugehörigen Absorptionsspektrum koinzidieren. Das Fluorescenzspektrum eines Molekülaggregats (nur dieses ist wahrnehmbar!) resultiert hinsichtlich seiner Intensitätsverteilung aus einer Superposition der Emission von Licht in einem Bandenspektrum und der Absorption des Lichtes in dem gleichen Bandenspektrum. Bei denjenigen chemisch einheitlichen Substanzen, deren Absorptionsbanden von kürzeren nach längeren Wellen laufen, ist das Maximum der Intensitätsverteilung im Fluorescenzspektrum gegen das Maximum im Absorptionsspektrum verschoben, und zwar von kürzeren nach längeren Wellen (reduzierte Stokessche Regel). Die Fluorescenz der einzelnen Moleküle im Aggregat, die zwar an den einzelnen Molekülen in großer Intensität vorhanden ist, aber infolge der Absorption im Aggregat nicht nach außen zum Beobachter gelangen kann, nennt der Vf. „latente Fluorescenz". Die latente Fluorescenz des einzelnen Moleküls ruft durch Absorption in benachbarten Molekülen deren ganzes Fluorescenzspektrum hervor. Man kann die latente Fluorescenz, soweit sie sich auf Blau und Violett bezieht, mittels einer Methode sichtbar machen, die vollständig der optischen Sensibilation photographischer Platten für Grün, Gelb u. Rot entspricht. Die Sensibilatoren absorbieren die das AgBr wenig verändernden Strahlen. Diese Strahlen erregen die latente Fluorescenz im kurzwelligen Spektralgebiet; die latente Fluorescenz wirkt auf das AgBr. Damit die Sensibilation gelingt, ist außer starker Absorption im langwelligen u. starker Fluorescenz im kurzwelligen Gebiet noch Fixierbarkeit auf feinem AgBr-Korn nötig. Man bringt bei dieser Methode den Empfänger für die Fluorescenz quasi an die Moleküle selbst, in das Innere des Aggregates. Direkt kann man die latente Fluorescenz (ebenfalls photographisch) nachweisen, wenn man Substanzen sehr intensiv bestrahlt, die im Blau und Violett nicht sehr stark absorbieren, aber latent fluorescieren. Alkoholische Lsgg. von *Erythrosin* und *Cyanin* werden von oben mit einer Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt, das horizontal austretende Fluorescenzspektrum wird in langer Exposition durch einen Quarzspektrographen hindurchphotographiert. So können an beiden Farbstoffen die direkt nicht sichtbaren Fluorescenzen (mit Maximis bei ca. 410 $\mu\mu$) nachgewiesen werden. (Physikal. Ztschr. 8. 248—50. 15/4. [11/3.] Braunschweig.) W. A. Roth-Greifswald.

Johannes Stark u. Richard Meyer, *Beobachtungen über die Fluorescenz von Benzolderivaten.* Benzol besitzt eine ultraviolette Bandenfluorescenz (S. 1238), als Folge seiner ultravioletten Bandenabsorption; da letztere bei allen Benzolderivaten nachgewiesen ist, müssen diese auch Fluorescenz besitzen, was die Vff. an folgenden Substanzen nachprüfen: *Benzol*, *Naphthalin*, *Anthracen*, *Phenanthren*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Benzophenon*, *Xanthon*, *3,6-Dioxyxanthon*, *Tetramethyldiaminoxanthon*, *Phthalsäure*, *Phenolphthalein*, *Hydrochinonphthalein*, *Fluoran* (in A. und in H_2SO_4), *Fluorescein*, ebenfalls in beiden Lösungsmitteln, während sonst nur A. als Lösungsmittel benutzt wird. Die Versuchsanordnung ist die gleiche, wie in der vorstehend referierten Arbeit. Die Fluorescenzspektra zwischen 260 u. 560 $\mu\mu$ werden graphisch dargestellt, doch ist die Unters. eine mehr qualitative. Die Dioxybenzole fluorescieren intensiver als Benzophenon, Phthalsäure, Phenolphthalein, Hydrochinonphthalein und Fluoran in A., die etwa im gleichen Spektralgebiet

fluorescieren. Bzl. fluoresciert intensiv. Bei dem Übergang zu kleineren Konzentrationen nimmt durchweg die Ausdehnung des Fluorescenzspektrums nach der ultravioletten Seite zu. Das Parallelgehen von Absorption und Fluorescenz ist in allen Fällen klar; für alle Substanzen gilt die „reduzierte STOKESsche Regel" (s. vorst. Ref.). Das Wachsen der Fluorescenz in das sichtbare Gebiet hinein als Folge der Kondensation ist ebenfalls sehr deutlich; im gleichen Sinne wirksam ist Substitution (H ⟶ OH) und Ggw. eines Pyronringes (Benzophenon ⟶ Xanthon). Der Fluorescenzträger ist der Benzolkern selbst, die fluorophoren Gruppen, wie der Pyronring verlangsamen die Schwingungen nur und machen sie dem Auge sichtbar. Die Analogien aus der Farbchemie sind deutlich.

Das Fluorescenzspektrum des *Fluoresceins* besteht aus zwei Teilen, einem ultravioletten, der Fluorescenz des Fluorans entsprechend, u. einem sichtbaren Teil im Grün. Hydrochinon- und Chinonphthalein haben diesen zweiten Teil nicht. Die Körper unterscheiden sich auch in der eigenen Farbe und der ihrer Alkalisalze. Fluorescein ist tautomer: chinoide, farbige Form und lactoide, farblose; ob den gefärbten Phthalein-Alkalisalzen eine chinoide Konstitution zukommt, ist noch strittig. Hydrochinonphthalein enthält den Pyronring, ohne sichtbar zu fluorescieren, was nur durch die Stellung der beiden Hydroxydgruppen bedingt sein kann.

In H_2SO_4 zeigt das *Fluoran* u. Fluorescein in den Verss. der Vff. keine ultraviolette Fluorescenz, die wohl nur bei längerer Exposition beobachtet werden kann. Fluoran zeigt in H_2SO_4 eine außerordentlich starke Fluorescenz, weil sich Sulfat bildet, das als Oxoniumsalz das abweichende Verhalten erklärt. (Physikal. Ztschr. 8. 250—55. 15/4. [März.] Hannover u. Braunschweig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Otto Flaschner, *Studien über die Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure.* Vf. studiert an vorhandenem Beobachtungsmaterial die Frage, ob man das Kathodenpotential allein für die Verschiedenheit in dem Verhalten der einzelnen Metalle gegen Elektrolyte verantwortlich machen kann. Um einen Einblick in den Reduktionsvorgang der Salpetersäure zu erhalten, schien es geboten, die Zwischenprodd. der Reduktion zu prüfen.

Orientierende Messungen über Zersetzungsspannungen führt Vf. an Kathoden von platinierten und glatten Platinspitzen, Kupfer, Quecksilber in HNO_3 (8-n., 1-n., $^1/_2$-n.), H_2SO_4 (1-n.), NH_2OH,H_2SO_4 aus. Aus den Verss. folgt z. B., daß Hydroxylamin an einer Hg-Kathode kaum reduziert wird, daß die Reduktion der HNO_3 beim Hydroxylamin stehen bleibt. Am platinierten Platin weist die Gestalt der Zersetzungskurve bei Ggw. von Hydroxylamin auf eine kräftige Depolarisation hin. Ferner wird abgeleitet, daß mit einem schwächeren Depolarisator die gleiche Wrkg. erzielt werden kann, wenn bei diesem die Einstellung des Gleichgewichts katalysiert wird. Die Stärke des Depolarisators wird durch die Zersetzungsspannungskurve nicht genau wiedergegeben, weil sich zwei Einflüsse dabei überdecken können.

Elektroreduktion des Hydroxylamins ist von TAFEL in konz. schwefelsaurer Lsg. bewirkt worden (Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 319; C. **1902**. II. 388). Vf. untersuchte die Reduktionsfähigkeit des Hydroxylamins an den verschiedenen Kathoden und bei verschiedenem Potential, in geringerer Konzentration des Depolarisators, bei geringerer Konzentration von Säure und bei möglichst konstant gehaltenem Kathodenpotential; H_2-Entw. wurde möglichst vermieden. Bei Verss. an platinierter Platinkathode fällt auf, daß die Kathode mit ihrem Potential nur langsam der angelegten elektromotorischen Kraft folgt, ferner sinkt die Stromstärke

von 0,059 auf 0,025 am Ende, obgleich nur ca. $^1/_{10}$ des Depolarisators reduziert worden ist. — Bei verkupferter Kathode läßt sich das Potential leichter einstellen und konstant halten. Die Stromstärken sind auch hier nicht so stark wie beim Pt. Die stattfindende Reduktion ist sehr gering. Die Stromausbeute beträgt nur 15,5%, gegen 73,8% im ersten Vers. — Bei der Bleikathode folgt das Potential ebenfalls sicher und bleibt konstant. Stromausbeute 9,78%. — An amalgamierter Bleikathode nimmt die Stromstärke zu, die Ausbeute beträgt 11,6%. Beim Einhalten des Potentials von 1,426 treten am rauhen Blei Bläschen von H_2 auf. — Nickelkathode glatt zeigt Schwankungen von 0,01 Volt um die Mittellage von 0,860. Die Stromstärke nimmt zu von 0,016—0,026, die Ausbeute beträgt 14,9%. — Am glatten Platin schwankt das Potential um 0,008 um die Mittellage von 0,704. Die Stromstärke nimmt ab, die Ausbeute beträgt 16,9%. — Aus den Verss. (vgl. Tabelle im Original) erkennt man, daß dem gleichen Kathodenpotential nicht die gleiche Stromstärke entspricht. Das höchste Potential läßt sich an amalgamiertem Pb erreichen, und dennoch ist die Reduktionsschnelligkeit 14 mal kleiner als am platinierten Pt. Dieses katalysiert daher die Rk.:

$$NH_2OH + 2H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

am stärksten. Auffallend ist das Fehlen von Ausbeuten zwischen 27—91%. Eine Aufklärung über die Erscheinung, daß an Cu-Kathoden HNO_3 glatt zu NH_3 reduziert wird, ist hieraus nicht abzuleiten.

Reduktion salpetriger Säure ist schon mehrfach Gegenstand von Unterss. gewesen. Vf. arbeitete in mit Eg. angesäuerter Lsg. Am glatten Pt war die Stromstärke bei einer Zersetzungsspannung von über 0,406 Volt, bei konstantem Potential von 0,409 $\pm$ 0,07 Volt an doppelt so groß wie beim Hydroxylamin. Reduktionsprod. war nur NH_3, Hydroxylamin war nicht nachweisbar. Stromausbeute betrug 14,8% bei 0°. Trotz der fast doppelt so großen Stromstärke ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion des Hydroxylamins zu NH_3 größer. — Um H_2-Entw. an platinierter Platinkathode zu vermeiden, wurde das Potential auf 0,955 $\pm$ 0,01 Volt gehalten. Die Stromstärke ist anfangs sehr groß, muß aber allmählich so weit verkleinert werden, bis sie am Ende des Vers. nur den zehnten Teil des Anfangswertes hat. Die Stromausbeute beträgt 86,4%. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist ca. 50 mal größer als bei glattem Platin. Der katalytische Einfluß der Platinierung ist daher unverkennbar. Bei dem verwendeten Potential konnte B. von Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden. — Bei Anwendung einer Kupferkathode wurde mit einem Potential von 1,27 Volt reduziert. Die Stromstärke blieb hier ziemlich konstant. Die Stromausbeute erreichte den Betrag von 39,5% NH_3, NH_2OH war nicht nachzuweisen. Der $12 \cdot 10^6$. Teil der Gesamtkonzentration ($2,508 \cdot 10^{-3}$ Mol. HNO_2) wurde in der Sekunde gebildet. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Bei 1,47 Volt ist die Stromstärke großer Schwankung unterworfen. Hydroxylamin konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Durch Unterbrechung des Stromes gelingt es, die zweifache Stromstärke bei demselben Kathodenpotential zu erhalten. Dieser „Elevationszustand“ ist aber nur von kurzer Dauer. — Bei geringen Kathodenpotentialen tritt an amalgamierter Bleikathode NH_3 auf, bei höherem Potential Hydroxylamin. Beim Potential 1,55 $\pm$ 0,01 gegen Normalelektrode beträgt die Stromausbeute 13,6% (NH_3), beim Potential 1,58 $\pm$ 0,01 nur 6,7%, bei 1,63 4,3%, bei 1,65 konnte NH_3 nicht nachgewiesen werden. Reduziert man unter H_2-Entw., so tritt NH_2OH (26,9%) und NH_3 (12,3%) auf. Letzteres scheint aus ersterem gebildet zu werden.

Zusammenfassung. Die Regel vom abgestuften Potential ist von beschränkter Anwendbarkeit. Nur wenn der Abnahme des Sauerstoffgehaltes auch eine Abnahme des Oxydationspotentials entspricht, ist eine Abstufung möglich. Das Elek-

trodenmetall übt einen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit aus. Es ist nicht bewiesen, daß jede Reduktion die Zwischenreduktionsprodd. durchlaufen muß. Das Fehlen eines beträchtlichen Teiles des verwendeten Stromes bei der Reduktion ohne Gasentw. wurde durchwegs beobachtet. (Monatshefte f. Chemie **28**. 209—46. 8/4. [17/1.] Prag. Phys.-chem. Inst. der Deutsch. Univ.) MEUSSER.

G. A. Barbieri, *Über die Oxydation der Cero- zu Ceriverbindungen.* Bekanntlich oxydiert sich *Cerohydrat* an der Luft spontan unter langsamer B. von Cerihydrat. Es kann aber auch nach Vf. CuO u. HgO zu Cu_2O u. Hg_2O reduzieren, wie Verss. mit Lsgg. von $CeCl_3$ mit $CuCl_2$, bezw. $HgCl_2$ zeigten bei Fällung mit NaOH. Auch auf $AuCl_3$ in einer $KHCO_3$-Lsg. wirkt Cerocarbonat reduzierend, wobei alles Gold gefällt wird, und die gelbe Lsg. Cericarbonat gelöst enthält. Fügt man ein Cerosalz zu FEHLINGscher Lsg., so tritt bei 90° Reduktion des Cu-Salzes unter Fällung von Cu_2O ein, und das Cer bleibt in Lsg. als *Ceritartrat*. Die Cerosalze unterscheiden sich danach durch ihr Reduktionsvermögen in alkal. Lösung deutlich von Salzen aller anderen seltenen Erden und nähern sich in dieser Hinsicht mehr den Manganosalzen. — Entgegen P. SCHOTTLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 378) beobachtete Vf., daß bei der Umwandlung von Cerioxalat in -nitrat eine Färbung der Lsg. eintrat, die nach ihrem Verhalten auf die Ggw. von Cerisalz deutete. Die nähere Unters. ergab, daß, wenn man in einer Porzellanschale eine Lsg. von 20 g Ceronitrat und 20 g Ammoniumnitrat in konz. HNO_3 bis zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade erhitzt, dann wiederholt unter neuem Zusatz von HNO_3 eindampft, sich beim Abkühlen der rotgefärbten Fl. Krystalle des *Ammoniumcerinitrats*, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, absetzten. Man kann also mit konz. HNO_3 Ceronitrat zu Cerinitrat oxydieren, was allerdings im Widerspruch mit der großen Unbeständigkeit und dem starken Oxydationsvermögen des Ceriions $Ce^{····}$ zu stehen scheint. Man muß aber in Betracht ziehen, daß in starker salpetersaurer Lsg. u. bei Ggw. von Alkalinitraten das $Ce^{····}$-Ion mit Anionen NO_3' ein komplexes Anion $Ce(NO_3)_6''$ bildet, das ziemlich stabil ist (vgl. auch R. J. MEYER u. JACOBY, Ztschr. f. anorg. Ch. **27**. 364; C. **1901**. II. 167.) Andererseits kann man auch, da das Ceronitrat mit Alkalinitraten Doppelsalze zu bilden sucht, in den stark salpetersauren Lsgg. von Ceronitrat die Existenz von komplexen cerosalpetersauren Anionen annehmen. Wahrscheinlich oxydiert w. konz. HNO_3 solche Komplexe zu cerisalpetersauren Komplexen und verwandelt vielleicht auch undissoziierte Mol. von Ceronitrat in solche von Cerinitrat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 395 bis 399. 17/3*. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. A. Barbieri und **A. Volpino**, *Über die katalytischen Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden.* Nach A. VILLIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1349) tritt beim Erhitzen von einer Mischung gleicher Vol. einer gesättigten Lsg. von Oxalsäure, HCl und 25%ig. HNO_3 keine Gasentw. ein, eine solche wird aber sofort durch Zusatz weniger Topfen einer Manganosulfatlösung hervorgerufen. Vff. haben nun das Verhalten der seltenen Erden bei der Rk. zwischen Oxalsäure und HNO_3 untersucht, fanden aber entgegen R. J. MEYER und E. MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3006; C. **1900**. II. 1229), daß die *Cerisalze* stark die Oxydation von Oxalsäure beschleunigen, während unter denselben Bedingungen die Salze von *Lanthan, Praseodym*, *Neodym* und *Yttrium* keinen merklichen Einfluß ausübten. Zu den vergleichenden Versuchen dienten äquimolekulare Lsgg. der entsprechenden Sulfate, indem je 10 ccm dieser Lsg. in einem Versuchsrohr mit 20 ccm HNO_3, D. 1,35, und 10 ccm einer n.-Oxalsäurelsg. versetzt wurden. Die Verss. ergaben, daß Cerisalze auf die Oxydation von Oxalsäure mit HNO_3 einen beschleunigenden katalytischen Einfluß ausüben können, was in Einklang mit der (vergl.

vorsteh. Ref.) gefundenen Tatsache steht, daß w. konz. HNO_3 Cerosalze zu Ceriverbb. oxydiert. Vff. haben zum Vergleich noch die katalytische Wrkg. von $Ce_2(SO_4)_3$ mit der von $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$ u. $NiSO_4$ verglichen und gefunden, daß das Cer in dieser Beziehung zwischen Mn und Fe steht, während Co zwischen Fe und Ni zu stellen ist. Noch leichter als HNO_3 vermag $KMnO_4$ Cerosalze zu Cerisalzen zu oxydieren. Schließlich haben Vff. noch die Zeit gemessen, die erforderlich war zur Reduktion einer geringen Menge $KMnO_4$ in einer schwefelsauren Lsg. von Oxalsäure bei Ggw. von $MnSO_4$, $Ce_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $Pr_2(SO_4)_3$, $Nd_2(SO_4)_3$, $La_2(SO_4)_3$ und $NiSO_4$. Auch bei diesen Verss. verhielt sich das Ce hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften ähnlich wie das Mn, während das Pr, Nd u. La sich mehr dem Co und dem Ni nähern. Vff. verweisen noch auf MENDELEJEFF, der bereits in seiner zweiten Abhandlung über das periodische System schrieb, daß man „in den seltenen Erden Analoga der Eisengruppe zu sehen glauben könnte, um so mehr, als das Cer einzelne dem Mangan eigentümliche Eigenschaften besitzt". (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 399—403. 17/3*. Ferrara. Allgem. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

G. A. Blanc, *Die Zerfallskonstante des Radiothoriums.* Der Vf. arbeitet mit einem ca. 6 Monate alten Radiothorpräparat, in dem keine Spur Th nachzuweisen ist. Es ist auch Schlamm von Echaillon dargestellt, besteht meist aus $Fe(OH)_3$ und ist 3000-mal so stark als reines Thorhydrat; es enthält kein Ra od. dgl. Das Präparat kommt in einen vollständig geschlossenen App.; nach einigen Tagen werden die Messungen begonnen u. 8 Monate hindurch fortgesetzt. Korrektionen brauchen nicht angebracht zu werden. In 290 Tagen nimmt die Radioaktivität um 25 % des Anfangswertes ab; die ersten 40—50 Tage ist der Abfall relativ stark, später regelmäßig, so daß λ nach der üblichen Formel $I_t = I_0 e^{-\lambda t}$ zu $9{,}4 \times 10^{-4}$ berechnet wird, falls man die Zeit in Tagen mißt, zu $8{,}7 \times 10^{-9}$, falls die Zeiteinheit die Sekunde ist. Daraus folgt, daß der Halbwert nach 737 Tagen erreicht wird. Der langsamste, bisher direkt bestimmte Zerfall ist der des RaF (Halbzeit 143 Tage). Der zu schnelle Abfall bei Beginn der Messung könnte vielleicht von einem noch unbekannten Zwischenkörper aus der Th-Gruppe herrühren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 291—96. 3/3.* Rom. Physik. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

I. Bellucci u. F. Dominici, *Über ein Kobaltokaliumkobaltit.* Von BECQUEREL (Ann. Chim. et Phys. [2] **51**. 101), SCHWARZENBERG (LIEBIGS Ann. **97**. 211), PEBAL (LIEBIGS Ann. **100**. 257), W. MAYER (LIEBIGS Ann. **101**. 266) ist durch Schmelzen von Kobaltoxyd oder -carbonat mit überschüssigem KOH eine Verb. erhalten worden, der die Formel $3\,Co_3O_5, K_2O, 3\,H_2O$, bezw. $2\,Co_3O_5, K_2O$ zugeschrieben wurde. Bei Prüfung der betreffenden Arbeiten dieser Forscher fällt bei der Betrachtung der zur Isolierung dieser Verb. angewandten Methoden auf, daß die Forscher offenbar nicht die ursprüngliche, sondern eine bereits in mehr oder weniger hohem Grade zersetzte Verb. analysiert haben. Schon die Anwendung von Silbertiegel birgt Fehlerquellen in sich, da dabei mit Ag verunreinigte Prodd. entstehen müssen, ferner hat offenbar bei der Reinigung der Verb. durch Waschen mit W. eine fortschreitende Zers. stattgefunden. Vff. verfahren zur Darst. der fraglichen Verb. folgendermaßen: in einem mittelgroßen Nickeltiegel wird reines KOH in kleinen Stücken mit etwa dem zehnten Teil Kobaltcarbonat oder irgend einem Kobaltoxyd überschichtet, auf direkter Flamme zunächst vorsichtig erhitzt; nach 3 Stdn. wird der Tiegel im Vakuum abgekühlt und mit seinem ganzen Inhalt in eine von außen gut gekühlte wss. 12%ige KOH-Lsg. gebracht. Die so erhaltenen nickelfreien dünnen stahlgrauen Krystallblättchen entsprachen der Formel $Co_4O_8K_2 = Co_4O_7K_2O = 3\,CoO_2, CoO, K_2O$, d. h. der Zus. eines Kobaltokaliumkobaltits, das sich von einem Dioxyd CoO_2 ableitet, von dem schon Derivate Bariumkobaltite

CoO_2,BaO_2 u. $2CoO_2,BaO$, sowie ein Magnesiumderivat CoO_2,MgO durch ROUSSEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 64) und DUFEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 239) bekannt sind. Das neue Kobaltit hydrolysiert sich in Berührung mit W. sogleich auch bei gewöhnlicher Temperatur, wobei das W. eine starke alkal. Rk. annimmt. Bei längerem Kochen mit W. oder fortgesetztem Waschen im Soxhletapp. verändert es sich in seiner Zus. unter Abnahme seines O-Gehaltes. Es gelingt, dem Kobaltit vollständig das Alkali zu entziehen, wenn man es mehrere Stunden auf dem sd. Wasserbade mit einer $2^0/_0$ig. HNO_3 unter Erneuerung der letzteren behandelt, wobei man nach der Reduktion im H-Strom und Trocknen bei 100° ein Oxyd der Formel $Co_2O_3,2H_2O$ erhält. Jedenfalls ist die alte Formel $3Co_2O_3,K_2O,3H_2O$ aus der Literatur zu streichen, da sie nur eines der vielen Prodd. darstellt, welche bei der Hydrolyse des Kobaltits $Co_4O_8K_2$ entstehen können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 315—24. 3/3*. Rom. Allgem. chem. Univ. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Livio Cambi, *Über die Bildung der Doppelsalze in von Wasser verschiedenen Lösungsmitteln.* Vf. hat folgende *Salze* a) $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot H_2CO_2$, b) $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot CH_3CN$, c) $CdJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9CH_3COCH_3$, d) $CoJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9CH_3COCH_3$, e) $CdJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 6(CH_3CO)_2O$, f) $CoJ_2 \cdot NaJ \cdot 6(CH_3CO)_2O$ u. g) $CoJ_2 \cdot NaJ \cdot 3(CH_3CO)_2O$ dargestellt, und zwar Salz a) in Ameisensäurelsg., Salz b) in Acetonitril, Salz c) und d) aus Aceton und die letzten 3 Salze aus Acetanhydrid. Die Löslichkeit von $CuCl_2$ in konz. Ameisensäure nimmt bei Ggw. von LiCl beträchtlich zu, und das Doppelsalz a) scheidet sich in Form von glänzenden dunkelroten, kleinen prismatischen Krystallen ab, die äußerst rasch verwittern, W. absorbieren unter Grünfärbung und zerfließen. Auch Salz b), feine, mehr gelbe Prismen, ist leicht veränderlich. Der Komplex $CuCl_2 \cdot LiCl$ vermag also ebenso wie in W. in den verschiedensten Lösungsmitteln ähnlich gefärbte Doppelsalze zu bilden. Das Doppelsalz c) bildet leicht veränderliche große, farblose Prismen, die unter Acetonverlust zerfließen. Salz d) bildet rotbraune zerfließliche große Prismen, die wohl mit Salz c) isomorph sind. Salz e), noch zersetzlichere gelbliche Prismen; ähnlich gefärbt ist Salz f), während Salz g) kleine grüne Prismen darstellt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 403—8. 17/3*. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Rudolf Schenck, *Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und die Elektronentheorie.* Meist ist das Leitvermögen einer Legierung kleiner, als sich nach der Mischungsregel berechnet; das ist der Fall, sobald sich Mischkrystalle bilden. Durch das gel. Metall wird die Wärmeleitfähigkeit relativ weniger erniedrigt, als die elektrische Leitfähigkeit. Vielleicht nehmen an der Wärmeleitfähigkeit Elektronen und Moleküle Anteil, während die elektrische nur durch die Elektronen besorgt wird. Ein Vergleich mit Gasgemischen läßt es als möglich erscheinen, daß in dem System von Molekülen + Elektronen die innere Reibung erhöht u. damit die Elektrizitätsleitfähigkeit herabgesetzt wird. Durch Vergleichung der Leitfähigkeitsquotienten für reines Metall u. Legierung erhält der Vf. die Zahl der Elektronenäquivalente im Liter Legierung u. gelangt für das Manganin zu ähnlichen Werten, wie sie DRUDE aus den opt. Eigenschaften der Metalle berechnet hat. Die Elektronenzahl eines Metalles erfährt also durch das Auflösen eines zweiten keine wesentliche Erniedrigung; das gleiche folgt aus den Thermokräften von Kupferlegierungen mit Kupfer, so daß die Schlußfolgerung, daß der Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit durch eine Erhöhung des Reibungswiderstandes bedingt ist, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Eine systematische Unters. von denselben Legierungsproben auf Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit, Thermokräfte und optische Eigenschaften ist somit erwünscht. (Physikal. Ztschr. **8**. 239—44. 15/4. [20/3.] Aachen. Phys.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Louis Allen Higley, *Über das Verhalten von Natrium und Natriumalkoholaten gegen verschiedene Ester der Essigsäure.* NEF (LIEBIGs Ann. **318**. 143; C. **1901**. II. 1250) hat gezeigt, daß die α-Wasserstoffatome der Essigsäure und ihrer mono- und dialkylierten Substitutionsprodd. CH_3COOM, RCH_2COOM, RRCHCOOM leicht alkyliert werden können, wenn das ionisierte H-Atom entfernt oder ersetzt ist. So kann z. B. Äthylacetanilid durch Natriumalkoholate bei 150° alkyliert werden. NEF nimmt an, daß dabei eine direkte Vereinigung von Alkyliden und Äthylacetanilid entsprechend der Gleichung:

$$RCH< + H-CH_2CON(C_2H_5)C_6H_5 = RCH_2CH_2CON(C_2H_5)C_6H_5$$

stattfindet. Die Unterss. von GEUTHER und von CLAISEN lassen es möglich erscheinen, daß bei diesen Rkk. eine intermediäre Bildung von Acetessigester eintritt. Diese Verb. würde sich bei den Versuchsbedingungen (150°) sofort mit dem vorhandenen Alkyliden zu mono- und di-α-alkyliertem Acetessigester vereinigen, der durch das vorhandene NaOH eine Säurespaltung erleiden und die mono- und dialkylierten Essigsäuren geben müßte, welche NEF und GEUTHER bei ihren Synthesen erhalten haben. Vf. konnte den Nachweis erbringen, daß aus Gemischen von Äthylacetanilid u. Natriumalkoholaten bei 100° tatsächlich als Zwischenprodukt ein Acetessigester entsteht. In manchen Fällen findet aber eine direkte Alkylierung des Acetylradikals statt, und in noch anderen Fällen ist es unmöglich, zwischen beiden Interpretationen zu entscheiden. Die Alkylierung des H der Formylgruppe, sowie wie die des tertiären H des Isobutyls $H-C(CH_3)_2COOM$ durch Natriumalkoholate muß direkt erfolgen, da die B. von Acetessigesterderivaten in diesen Fällen unmöglich ist.

Experimentelles. Essigester u. Natriumäthylat. Nach den Unterss. von CLAISEN (LIEBIGs Ann. **297**. 92; C. **97**. II. 889) steht es fest, daß bei der Umwandlung des Essigesters in Natracetessigester Natriumäthylat das kondensierende Agens darstellt. Aus Essigester und Natriumäthylat wird zuerst das Additionsprod. $CH_3C(ONa)(OC_2H_5)_2$ gebildet, das sich mit einem zweiten Mol. Essigester unter Abspaltung zweier Mol. C_2H_5OH zu Natracetessigester, $CH_3C(ONa):CHCO_2C_2H_5$, vereinigt. Nach NEF (LIEBIGs Ann. **298**. 320; C. **98**. I. 314) zerfällt das zuerst gebildete Additionsprodukt in Alkohol und Natriumisoessigester, $CH_3C(ONa)(OC_2H_5)$, das sofort ein zweites Mol. Essigester entsprechend der Gleichung:

$$CH_3C(ONa)(OC_2H_5) + H-CH_2CO_2R = CH_3C(ONa)(OC_2H_5)CH_2CO_2R$$

aufnimmt und als Endprod. durch weiteren Verlust eines Mol. A. Natracetessigester liefert. Demgegenüber hält MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1922; C. **1905**. I. 1702) noch immer an der Auffassung fest, daß aus Na u. Essigester zuerst unter Wasserstoffentw. Natriumessigester gebildet wird, der ein zweites Mol. Essigester absorbiert und dann unter Alkoholabspaltung in Natracetessigester übergeht. Eine Stütze seiner Annahme sieht MICHAEL unter anderem darin, daß nach den Unterss. von v. MEYER u. FRIESSNER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **65**. 528; C. **1902**. II. 344) aus Natriumäthylat u. Essigester bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen Natracetessigester entstehen, während bei 2-stünd. Erwärmen auf 100° eine maximale Ausbeute von 36,1 % erhalten wird. Verss. des Vfs. haben ergeben, daß die Rk. zwischen Natriumäthylat u. Essigester auch bei 20° mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Der Gleichgewichtszustand (36,1 % der theoretischen Ausbeute) wurde nach 25 Tagen erreicht. Daß die Annahme MICHAELs, metallisches Na wirke

direkt auf Essigester unter B. von H_2 und Natriumessigester ein, nicht haltbar ist, schließt Vf. daraus, daß 1. bei der Einw. von Na auf Essigester in absol. Ä. nach Verss. des Vfs. (siehe später) keine Spur von H_2 oder Natracetessigester gebildet wird, daß 2. Butter- u. Capronsäureester nach den Unterss. von BOUVEAULT und LOCQUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1593; C. **1905**. II. 213) mit metallischem Na keine Spur H_2, sondern entsprechend der Gleichung:

$$2C_3H_7COOC_2H_5 + 4Na = C_3H_7(ONa):C(ONa)C_3H_7 + 2C_2H_5ONa$$

nahezu quantitativ Ketolderivate geben, und daß 3. Propionyl-, Butyryl- und Isovalerylchlorid bei Einw. von metallischem Natrium ebenfalls keine Spur H_2 oder acetessigesterartiger Derivate, sondern acylierte Dioxydialkyläthylene, d. h. gleichfalls Ketolderivate liefern.

Äthylacetanilid u. Natriumäthylat. Bei 30-stünd. Erhitzen von 2 Mol. Äthylacetanilid mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ im Rohr auf 100° wurden 37% der Menge Acetessigester erhalten, die nach der Gleichung:

$$2C_6H_5(C_2H_5)NCOCH_3 + NaOC_2H_5 = CH_3(ONa):CHCO_2R + 2C_6H_5NHC_2H_5$$

entstehen müßte. Auf die intermediäre B. von Acetessigester, darauffolgende Alkylierung und Säurespaltung ist demnach die von NEF (l. c.) beobachtete B. von Äthyl-, Isobutyl- u. Isoamylessigsäure aus Äthylacetanilid und den entsprechenden Alkoholaten bei 150—240° zurückzuführen. In ähnlicher Weise ist wahrscheinlich die B. von Mono- und Diäthylessigsäure zu erklären, die eintritt, wenn Gemische aus Natriumäthylat und Natriumacetat allein oder bei Ggw. von CO auf 200—210° erhitzt werden (vgl. GEUTHER, LIEBIGs Ann. **202**. 288 u. BEATTY, Amer. Chem. Journ. **30**. 224; C. **1903**. II. 935). Orthoadditionsprodd. aus Natriumäthylat und Kalium- oder Natriumacetat (vgl. BEATTY, l. c.) werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht gebildet.

Dissoziation von Natriumbenzylat. Wird *Natriumbenzylat* erhitzt, so beginnt es bei 200° (Temperatur des Bades) zu schmelzen, und bei 240° beginnt die Schmelze, sich schnell unter B. gasförmiger und fl., flüchtiger Substanzen zu zers. Nach längerem (9-stündigem) Erhitzen auf 305° erstarrt der Rückstand wieder zu einer festen M. Die Hauptmenge der Dissoziationsprodd. besteht aus H_2 u. Benzoesäure. Außerdem konnten Toluol, Dibenzyl, Benzoin und Benzylalkohol isoliert werden. Die B. dieser Prodd. beruht nach der NEFschen Theorie auf der Spaltung des Natriumbenzylats in Phenylmethylen und NaOH.

Bei Oxydation von Natriumbenzylat durch Überleiten von trockener Luft und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur konnten die den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5CH< + 2Na{-}OH + \underset{|}{O}{-}\underset{|}{O} =$$
$$C_6H_5(OH)_2 + NaO\cdot ONa = C_6H_5CHO + H_2O + Na_2O_2,$$
$$\text{II.}\quad {}^{C_6H_5}_{NaO}{>}C< + 2Na{-}OH + \underset{|}{O}{-}\underset{|}{O} =$$
$$C_6H_5C(OH)_2ONa + NaO\cdot ONa = C_6H_5CO(ONa) + H_2O + Na_2O_2$$

entsprechenden Einwirkungsprodukte, dagegen keine Spur eines Superoxyds, $C_6H_5CH<{}^{O}_{O}{\Big|}$, oder: $C_6H_5C(OH)<{}^{O}_{O}{\Big|}$, erhalten werden. (Vgl. dazu die NEFsche Interpretation der spontanen Verbrennung, LIEBIGs Ann. **318**. 173; C. **1901**. II. 1253.)

CONRAD u. HODGKINSON (LIEBIGs Ann. **193**. 298) haben gezeigt, daß Gemische von Na und Benzylacetat erst bei 135° energisch und ohne H_2-Entw. aufeinander einwirken, wobei neben anderen Prodd. Hydrozimtsäurebenzylester entsteht. BACON (Amer. Chem. Journ. **33**. 79; C. **1905**. I. 609) konnte bei Wiederholung dieser Verss.

außerdem die B. von viel Natriumbenzylat u. etwas Benzyläther nachweisen. Die B. des Hydrozimtsäurebenzylesters ist mit Sicherheit auf eine Alkylierung zurückzuführen, und es ist nur zweifelhaft, ob die Alkylierung direkt entsprechend der Gleichung: $C_6H_5CH<$ + $H-CH_2CO_2CH_2C_6H_5 = C_6H_5CH_2CH_2CO_2CH_2C_6H_5$ erfolgt, oder ob Acetessigsäurebenzylester als Zwischenprod. gebildet wird. Um dies festzustellen, hat Vf. eingehend das Verhalten von Natriumbenzylat gegen Benzylacetat, Äthylacetanilid, Formäthylanilid u. Natriumacetessigsäurebenzylester unter wechselnden Bedingungen untersucht. Die Resultate zeigen, daß die Alkylierung beim Benzylacetat sowohl wie bei den analogen Verss. mit Benzylpropionat und -butyrat direkt, d. h. also ohne intermediäre B. von Acetessigester erfolgen muß.

Einw. von metallischem Na auf Alkylacetate. Wird Essigester mit 7 Tln. absol. Ä. verd. und dann mit Natriumdraht behandelt, so ist der Reaktionslauf genau wie beim Butter- und Capronsäureester (vgl. BOUVEAULT u. LOCQUIN, l. c.). Entsprechend der Gleichung:

$$2CH_3COOC_2H_5 + 4Na = CH_3C(ONa):C(ONa)CH_3 + 2C_2H_5ONa$$

werden für jedes Mol. Essigester genau 2 Atome Na aufgenommen. Die bei der Rk. gebildete Menge $NaOC_2H_5$ wurde genau mit der Theorie übereinstimmend gefunden, dagegen wurden bei Einw. verd. SS. oder von Acetylchlorid nur geringe Mengen *Dimethylketol*, $CH_3CH(OH)COCH_3$, oder deren Monoacetylderivat erhalten, was auf die Tendenz des Dimethylketols zurückzuführen ist, sich bei Ggw. von Alkali leicht zu kondensieren. Zur Identifizierung des Dimethylketols eignet sich gut das *Semicarbazon des Dimethylketolmonoacetats*, $CH_3CH(OCOCH_3)\cdot C(:NNHCONH_2)\cdot CH_3$, das in quantitativer Ausbeute entsteht, wenn man 1 g des Acetats mit einer Lsg. von 2 g salzsaurem Semicarbazid und 1,3 g K_2CO_3 in 5 ccm W. versetzt. Nadeln (aus W.), F. 162°. Wird das Gemisch der Na-Salze, die bei Einw. von Na auf Essigester in absol. Ä. entstehen, mit Acetylchlorid versetzt, so entsteht ein Öl, das durch fraktionierte Dest. in vier Fraktionen zerlegt wurde. Die erste Fraktion (Kp_{80}. 45—60°) bestand hauptsächlich aus Dimethylketol, die zweite (Kp_{80}. 60—90°) aus *Dimethylketolmonoacetat*. Diese beiden Fraktionen sind in W. ll. Die dritte Fraktion (Kp_{18}. 90—110°) und die vierte Fraktion (Kp_{18}. 110—140°) sind in W. swl. Sie werden durch W. bei 100° in Essigsäure und Dimethylketol gespalten und enthalten deshalb wahrscheinlich viel *Diacetyloxy-β-butylen*, $CH_3C(OCOCH_3):C(OCOCH_3)CH_3$. Alle vier Fraktionen reduzieren FEHLINGsche Lsg. langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen u. geben bei 10-tägigem Stehen mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte Diacetylosazon (F. 242°). (Amer. Chem. Journ. **37**. 293—324. April. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

B. Menschutkin, *Über Verbindungen des Brommagnesiums und Jodmagnesiums mit Säurederivaten.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 102—18. 24/4. 1907. [13/3. 1906]. — C. **1906**. II. 1719.) v. ZAWIDZKI.

Emil Fischer und **Emil Abderhalden**, *Über das Verhalten einiger Polypeptide gegen Pankreassaft.* Als Fortsetzung früherer Unterss. (vergl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 290; C. **1905**. I. 923 u. Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 52; C. **1905**. II. 1372) haben Vff. neun optisch-aktive Dipeptide auf ihr Verhalten gegen Pankreassaft (frischer Pankreassaft von einem Pankreasfistelhund gewonnen) geprüft. Die früheren allgemeinen Ergebnisse sind hierbei völlig bestätigt. Als hydrolysierbar erwiesen sich: *d-Alanyl-d-alanin*, *d-Alanyl-l-leucin*, *l-Leucyl-l-leucin*, *l-Leucyl-d-glutaminsäure*. Nicht hydrolysierbar waren: *d-Alanyl-l-alanin*, *l-Alanyl-d-alanin*, *l-Leucylglycin*, *l-Leucyl-d-leucin*, *d-Leucyl-l-leucin*. Wie

ersichtlich, bestehen die hydrolysierbaren Dipeptide ausschließlich aus den in der Natur vorkommenden Aminosäuren. Diese Tatsache läßt einen Rückschluß auf die Natur mancher racemischer Dipeptide ziehen, wie dies an dem Beispiel des racemischen *Leucylleucins* — eines durch Pankreassaft nicht angreifbaren Dipeptids — gezeigt wird. Da das l-Leucyl-l-leucin durch Pankreassaft gespalten wird, so muß der Racemkörper als die Kombination von *l-Leucyl-d-leucin* und *d-Leucyl-l-leucin* betrachtet werden, was durch weitere chemische Beobachtungen bestätigt werden konnte. Ein anderes Beispiel bieten die beiden Racemformen des *Alanylleucins* (cf. Original). Außer der Konfiguration des Moleküls ist für die Wrkg. des Pankreassaftes auch die Struktur der Aminosäuren wie auch die Reihenfolge, in der sie verkettet sind, wie bereits früher beobachtet, von merkbarem Einfluß. — Was die experimentellen Einzelheiten anlangt, so sei hier nur erwähnt, daß der Verlauf der Hydrolyse bequem an der Änderung der Drehung sich beobachten ließ. Zur Isolierung der sich bildenden Spaltprodd. diente die Estermethode. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 264—68. 20/4. [13/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

Robert Behrend, *Über Glucose, sowie deren Phenylhydrazone und Oxime.* Die von Behrend u. Roth (Liebigs Ann. **331**. 359; C. **1904**. I. 1555) in einer konstant drehenden Pyridinlsg. der *Glucose* als Muttersubstanz des *β-Glucosepentaacetats* angenommene *β-Glucose* kann durch Krystallisation aus Pyridin isoliert werden. Man löst 12 g reine *α*-Glucose in 30 g trockenem, sd. Pyridin, kocht danach 10 Min. und schüttelt 32 Stdn. auf der Maschine; nach weiteren 14 Stdn. werden die Krystalle abgesaugt, ausgewaschen u. getrocknet. Der anhaftende Pyridingeruch verschwindet erst nach mehreren Tagen bei Eintritt der Gewichtskonstanz, die Krystalle nehmen dabei ein verwittertes Aussehen an. *β*-Glucose schm. unscharf bei 148—150° und hat nach 8 Min. in wss. Lsg. (1,1385 g in 25 ccm) $[\alpha]_D = +23,28°$ (nach 23 Stdn. konstant $[\alpha]_D = +52,70°$), durch Extrapolation ergibt sich ein Anfangswert von ca. +20,7°. Aus dieser *β*-Glucose erhält man mit ca. 90% Ausbeute fast reines *β*-Pentaacetat, wenn man diese (1,8 g) bei 0° in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid (7 g) und Pyridin (10 g) einträgt, das Ganze 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und dann in ein Gemisch von W. und Eis eingießt. Der entstehende Nd. hat F. 126—127°, nach Krystallisation aus 95%ig. A., F. 130—131°.

Phenylhydrazone der Glucose. (Vgl. Simon, Bénard, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 564; C. **1901**. I. 823.) Das *Phenylhydrazon der Glucose* existiert ebenfalls in zwei Formen von verschiedenen Drehungsvermögen, welche ineinander übergeführt werden können. Ein Zusammenhang derselben mit den beiden Glucosen konnte bisher nicht aufgefunden werden. Für die Darst. und gegenseitige Umwandlung der Hydrazone wurden folgende Vorschriften ausgearbeitet: Das Skraupsche, in Nadeln krystallisierende *β-Glucosephenylhydrazon* entsteht, wenn gebeutelte Glucose (3 g) mit Phenylhydrazin (6 g) angerührt wird; nach 1/2 Stunde werden 20 ccm absol. A. hingefügt; nun wird bis zur beginnenden Krystallisation geschüttelt, worauf noch vorhandene Glucose abfiltriert wird. Es scheiden sich ca. 3 g weißer Nadeln, F. 106—107°, aus der Lsg. ab; aus der Mutterlauge fällt Ä. ein Gemisch der Hydrazone. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn Glucose, im halben Gewicht sd. W. gel., in der Kälte mit der alkoh. Lsg. des Phenylhydrazins versetzt wird. Der Überschuß des Hydrazins scheint die Umwandlung der Hydrazone, welche durch Säuren enorm beschleunigt wird, zu verzögern. E. Fischers *α-Hydrazon* gewinnt man beim Übergießen von Glucose (3 g) mit einem Gemisch von Phenylhydrazin (3 g), absol. A. (25 ccm) u. Eg. (2 g) und Schütteln bei nicht zu niedrigerer Zimmertemperatur; nach 1 1/2 Stde. ist alles gel., und nach 3 Stdn. beginnt die Abscheidung feiner Blättchen; nach 24 Stdn. werden 2—3 g abfiltriert;

in der Mutterlauge bildet sich allmählich Osazon. Im Original ist F. und die Beschreibung der starken Abhängigkeit des F. von Verunreinigungen wohl irrtümlich auf das Osazon bezogen. Das α-Hydrazon, F. 159—160°, kann ebenfalls aus wss. Lsg. der Glucose erhalten werden. In ca. 5%ig. Lsg. zeigt das β-Hydrazon nach 20 Min. $[\alpha]_D = -5°$ (die extrapolierte Anfangsdrehung ist —2°); das α-Hydrazon nach 15 Min. $[\alpha]_D = -64°$ (extrapolierte Anfangsdrehung —70°). Die Enddrehung ist für beide Lsgg. ca. —50°, die —Drehung nimmt mit fallender Temperatur zu. Auch in alkoh. Lsg. erfolgt die Umwandlung, so daß man beim Umkrystallisieren aus h. A. meist glasig erstarrte Gemische der Hydrazone erhält. Da nun Essigsäure die Einstellung des Gleichgewichts außerordentlich beschleunigt, u. da ferner die Löslichkeit der Blättchen mit der Temperatur nur wenig, die der Nadeln aber sehr stark zunimmt, so kann man aus der alkoh. Lsg. in Ggw. von Eg. bei 0° Nadeln, bei Zimmertemperatur aber Blättchen erhalten. Hiernach läßt sich die Umwandlung durchführen.

Glucoseoxime. Die konstant drehende Lsg. des birotierenden *Glucoseoxims* enthält ebenfalls einen vom bekannten Oxim verschiedenen Körper; aber auch hier konnte kein Zusammenhang mit den beiden Glucosen gefunden werden. WOHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 730; C. **93**. I. 881) hat gezeigt, daß bei der Acetylierung des Glucoseoxims Hexaacetylglucoseoxim und Pentaacetylgluconsäurenitril neben unvollständig acetylierten Prodd. entstehen. Fast reines *Hexaacetylglucoseoxim* erhält man durch Einw. von 16 g Essigsäureanhydrid und 24 g Pyridin auf 3,9 g fein gepulvertes Glucoseoxim unter Eiskühlung. Wenn alles gel. ist, läßt man einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann in die 4—5-fache Menge W. u. Eis; die harzige Abscheidung krystallisiert nach dem Durcharbeiten mit verd. HCl und W. innerhalb eines Tages. Die M. ist, noch mit Ä. digeriert, Hexaacetylglucoseoxim, das, aus verd. A. krystallisiert, F. 110—111° hat. In dem Ä. hat sich ein amorphes Acetat gel., das als Hauptprod. entsteht, wenn man den beim Eindampfen unter vermindertem Druck der heiß bereiteten wss. Lsg. des Glucoseoxims bleibenden Sirup acetyliert. Dieser Sirup geht unter Krystallisation bei längerem Stehen wieder in das bekannte Oxim über. Vor dieser Umwandlung gibt der Sirup beim Acetylieren die nicht krystallisierende M., welche sich als das *Dekaacetat eines Anhydrides zweier Moleküle Glycoseoxims* erweist. $C_{32}H_{44}O_{21}N_2 = C_{12}H_{14}O_{11}N_2(COCH_3)_{10}$ zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 in Glucose, Hydroxylamin und Essigsäure; es hat in A. nach der Siedemethode das Mol.-Gew.: in 5%ig. Lsg. 863, in 10%ig. 817, in 15%ig. 774, berechnet ist 792; AZ. 54,6 und 54,1, ber. 54,3. Die B. des dimolekularen Prod. erfolgt erst bei der Einw. des Essigsäureanhydrids, denn in der wss. Lsg. ist das Mol.-Gew. auch nach Eintritt des konstanten Drehungsvermögens normal. Da die konstant drehende wss. Lsg. auch das krystallisierende Oxim enthalten müßte, das diesem entsprechende Hexaacetat bei dieser Rk. aber nicht beobachtet werden konnte, so muß angenommen werden, daß es bei der B. des Kondensationsprod. verbraucht wird. Pentaacetylgluconsäurenitril wird bei keiner Rk. in erheblicher Menge gefunden, auch kann keines der beiden Acetate in das Nitril verwandelt werden. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man wechselnde Mengen aller drei Körper, wenn die Acetylierung in der Hitze ausgeführt wird. Ob das Nitril aus einem der beiden Oxime entsteht, konnte nicht festgestellt werden, ebenso wie die Einw. von Brom auf die Oxime zu keiner einheitlichen Glucose führte. (LIEBIGS Ann. **353**. 106 bis 122. 28/3. [2/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) FRANZ.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer u. B. F. Lovelace, *Der osmotische Druck und die Gefrierpunktserniedrigung von Glucoselösungen.* II. Teil. (Vgl. Amer. Chem. Journ. **36**. 1; C. **1906**. II. 862.) Die vorliegende Abhandlung enthält in zahl-

reichen Tabellen die Resultate der Messungen des *osmotischen Druckes von Glucoselsgg.* Das aus dem osmotischen Druck ber. Mol.-Gew. der Glucose beträgt im Mittel aller Bestst. 180,08, während der theoretische Wert (H = 1) 178,74 ist. Die Messungen zeigen, daß Glucose, ebenso wie Rohrzucker (vgl. Amer. Chem. Journ. **36**. 87; C. **1906**. II. 863) in wss. Lsg., bei Temperaturen um 20°, einen osmotischen Druck ausübt, den eine äquimol. Menge eines Gases ausüben würde, wenn sein Volumen bei gleicher Temperatur auf das Volumen des reinen Lösungsmittels reduziert würde. Diese Regel gilt für alle Konzentrationen, deren Druck gemessen wurde (0,1-n., 0,2-n. etc. bis 1,0-n.). Die Abweichungen der gemessenen Werte von den theoretischen sind nicht größer als sie durch die bekannten, aber unvermeidlichen Versuchsfehler bedingt werden.

Messungen, die Vff. später zu veröffentlichen gedenken, werden zeigen, daß die angegebene Regel bei Temperaturen in der Nähe des E. des Lösungsmittels weder für Rohrzucker, noch für Glucose Geltung behält. Beide Substanzen üben in der Nähe von 0° Drucke aus, die etwas stärker sind, als die ber. Gasdrucke. Weiter ergibt sich aus den Versuchsergebnissen der Vff., daß sowohl Rohrzucker, als auch Glucose bei den Versuchstemperaturen (18—26°) sich in der Lsg. im anhydrischen Zustande befinden.

Die *Gefrierpunktserniedrigung der Glucoselsgg.* ist bei allen untersuchten Kondensationen (0,1—1,0-n.) dem Gewicht Glucose proportional, das in der gegebenen Menge W. gelöst ist (molekulare Erniedrigung 1,92°). Daraus ergibt sich, daß Glucose auch bei den EE. ihrer wss. Lösungen kein Lösungsmittel aufnimmt. (Amer. Chem. Journ. **37**. 324—60. April 1907. [24./12. 1906.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

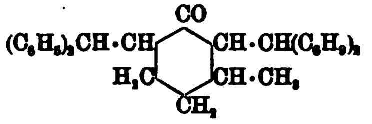
C. F. Cross und **E. I. Bevan**, *Ein Celluloseperoxyd.* Bei einem bis zur reinen Cellulose gebleichten Baumwollgewebe, das beim Erhitzen schnell zerfaserte und zerfiel, war die Anwesenheit von aktivem O, der aus KJ Jod freimachte, u. saure Rk. zu beobachten. Beide Erscheinungen wurden durch längeres Waschen mit dest. W. nicht beeinträchtigt; beim Waschen mit kalkhaltigem W. wurde die S. neutralisiert, die Wrkg. des aktiven O blieb bestehen. Zum Studium dieser Erscheinung behandelten die Vff. normalgebleichte Baumwolle mit gleichen Gewichtsmengen verschieden starker Hypochloritlsgg.; das Verhältnis des aktiven O zum Gewebe entsprach dann einer 0,2—0,3%ig. Calciumhypochloritlsg., die S. war 0,2 bis 0,3% H_2SO_4 äquivalent. Der aktive O verschwand beim Kochen mit W., beim Erhitzen im Trockenschrank, wobei das Gewebe brüchig u. mißfarbig wurde, ferner beim Behandeln mit Natriumsulfit oder SO_2 in der Kälte; unter gewöhnlichen Lagerbedingungen hielt sich der O viele Wochen. Die Vff. schließen daraus, daß Zellstoff bei normaler industrieller Behandlung unter bestimmten Umständen O in Form eines relativ beständigen *Peroxyds* aufzunehmen vermag. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 570—71. 5/4. 1907. [22/11.* 1906.] London.) BLOCH.

R. Ciusa u. **C. Agostinelli**, *Über die Additionsprodukte der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen.* Im Anschluß an die Unterss. von CIUSA (Gaz. chim. ital. **36**. II. 94; C. **1906**. II. 1053) sowie von Vffn. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 238; C. **1906**. II. 1249) haben Vff. in der früher angebenen Weise durch Mischen sd. konz., alkoh. Lsgg. von Hydrazonen (1 Mol.) und Pikrylchlorid (2 Mol.) *Pikrylderivate* ähnlich den früher beschriebenen Pikraten dargestellt. Die Phenylhydrazone verhalten sich vollkommen analog wie sekundäre Amine und zeigen wie diese, wenn sie von fetten Aldehyden oder Ketonen abstammen, ziemlich basische Eigenschaften u. liefern gelbe Pikrate, während sie als Derivate aromatischer Aldehyde tief gefärbte Pikrate bilden. Auch die Indole geben mit Pikrylchlorid dunkelrote Additionsprodd., die zu ihrer Iden-

tifizierung dienen können. — Vff. beschreiben Verbb. von *Pikrylchlorid* a) mit *Benzalphenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}N_2(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, dunkelrote Nadeln, F. 90—91° — b) mit *Piperonalphenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_2(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, fast schwarze Nadeln, F. 123°, swl. in k. A. — c) mit *Anisalphenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, glänzende, schwarze Nadeln, F. 92°, — d) mit *m-Nitrobenzalphenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_2N_3$ $(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, ziegelrote Nadeln, F. 105°, — e) mit *Cinnamylidenphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, ziegelrote Nädelchen, F. 112—113°, swl. in A., — f) mit *α-Methylindol*, $C_9H_9N(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, dunkelrote, lange Nädelchen, F. 115—116°, wl. in k. A. und g) mit *β-Methylindol*, $C_9H_9N(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$, lange, dunkelrote Nadeln, F. 112—113°. — Piperonalphenylhydrazon bildet mit m-Dinitrobenzol das *Additionsprod.* $C_{14}H_{12}O_2N_2C_6H_4(NO_2)_2$, dunkelrote, rhombische Prismen, F. 73—74°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 409—12. 17/3.* Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

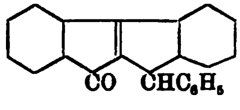
E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen.* XI. *Cyclische Ketone.* (Vgl. S. 559.) Die Verss. wurden mit drei Arten ungesättigter Ringketone ausgeführt, und zwar mit Ketonen, die eine ungesättigte Seitenkette enthalten, mit solchen, deren Kern ungesättigt ist, u. mit Ketonen, die zwei Äthylenbindungen besitzen, von denen eine im Kern und die andere in der Seitenkette sich befindet. GRIGNARD (Ann. Chim. et Phys. [7] **24**. 483; C. **1901**. II. 624) erhielt aus Pulegon und CH_3MgJ einen KW-stoff, der offenbar durch Abspaltung von W. aus einem intermediär gebildeten tertiären A. entstanden war. Es erschien wahrscheinlich, daß dieses Resultat durch die beiden an dem einen der ungesättigten C-Atome befindlichen Methylgruppen beeinflußt worden war. Das Verhalten des *Dibenzalcyclomethylhexanons* gegen C_6H_5MgBr bestätigte diese Annahme. Dieses Keton reagiert genau wie Dibenzalaceton. Es erfolgt 1,4-Addition, und als Prodd. werden zunächst ungesättigte Ketone u. dann ein gesättigtes Keton (I.) in 2 stereoisomeren Formen gebildet. In der letzten Mitteilung (l. c.) ist gezeigt worden, daß Enole, die durch 1,4-Addition an ungesättigte Ketone mit offener Kette entstanden sind, in Peroxyde umgewandelt werden können, wenn sie in α-Stellung einen KW-stoffrest enthalten. Diese Regel scheint auch für die erste Gruppe der cyclischen Ketone Geltung zu besitzen; denn Dibenzalcyclomethylhexanon, das im wesentlichen ein α,α-Disubstitutionsprod. des Dibenzalacetons darstellt, liefert leicht in Peroxyde überführbare Prodd., während bei den Verss. mit Dibenzalaceton keine Peroxyde erhalten werden konnten.

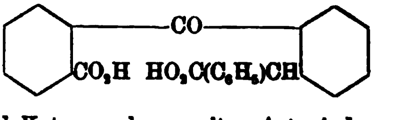
Bei den Verss. mit Benzaldiketohydrinden und C_6H_5MgBr war zu erwarten, daß ein gesättigtes Diketon von der Formel II. entstehen würde. Anstatt

I. 

$$\text{II. } C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot CH(C_6H_5)_2$$

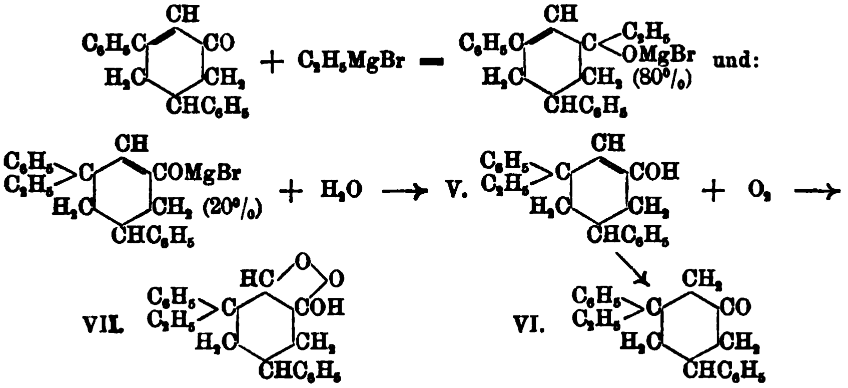
dessen wurde eine um 1 Mol. W. ärmere Verb. (III.) erhalten. Ihre Entstehung erklärt sich aus dem Umstande, daß das intermediär gebildete Enol nicht die gewöhnliche Ketonumlagerung erfährt, sondern unter Austritt von W. sich zu einem neuen Indenring schließt.

III. 

IV. 

Rkk. zwischen GRIGNARDs Reagens und Ketonen der zweiten Art sind von

Bamberger und Blangey (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1625; C. **1903**. II. 31 und von Auwers und Keil (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1861; C. **1903**. II. 285) untersucht worden. Die Resultate zeigen, daß bei den einfachsten Ketonen dieser Art nur Addition an die CO-Gruppe erfolgt. Es blieb jedoch noch festzustellen, ob nicht 1,4-Additionsprodd. mit Grignardschem Reagens erhalten werden können, wenn die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe durch Substituenten in α-Stellung herabgesetzt ist. Ein leicht zugängliches Keton dieser Art ist das Carvon. Kurz nach Beendigung von Verss., die Vf. mit diesem Keton ausgeführt hat, erschienen Veröffentlichungen über denselben Gegenstand von Rupe und Liechtenhan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1119; C. **1906**. I. 1344) u. von Klages u. Sommer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2306; C. **1906**. II. 515). Die Resultate des Vf. bestätigen die Angabe von Rupe und Liechtenhan, daß ca. 75% des Reaktionsprod. aus einem tertiären A., oder einem aus diesem entstandenen KW-stoff bestehen, während den Rest ein neues Keton bildet. Die Annahme von Rupe u. Liechtenhan, daß das neue Keton durch 1,2-Addition an die doppelte Bindung entsteht, ist sicher unrichtig. Beim Carvon läßt sich schwer nachweisen, daß das Keton seine Entstehung einer 1,4-Addition verdankt, weil die leicht veränderlichen Substanzen von den gleichzeitig gebildeten, hochsiedenden, indifferenten Fll. nicht getrennt werden können. Dagegen gelingt der Nachweis beim Diphenylcyclohexenon, das feste Reaktionsprodd. gibt. Dieses Keton reagiert mit C_2H_5MgBr genau wie Carvon. Wird das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise behandelt, so bestehen ca. 80% der isolierten Prodd. aus einem ungesättigten tertiären Alkohol, bezw. dem durch Wasserabspaltung aus diesem entstandenen KW-stoff. Der Rest bildet ein gesättigtes Keton. Wird das Mg-Derivat vorsichtig zersetzt und die äth. Lsg. im O_2-Strome verdunstet, so entsteht ein Gemisch aus tertiärem Alkohol und Enolperoxyd:



Wie bei den Verbb. mit offener Kette ist auch beim Diphenylcyclohexenon der Reaktionsverlauf in gewissem Grade von der Art der Mg-Verb. abhängig; denn bei Einw. von C_6H_5MgBr entsteht nur tertiärer Alkohol durch 1,2-Addition an das Carbonyl. Wie bei den ungesättigten Verbb. mit offener Kette entstehen auch aus Diphenylcyclohexenon komplexe Verbb., wenn die Mg-Verb. nicht in genügendem Überschuß vorhanden ist. Alle Resultate zeigen, daß ungesättigte Ketone mit offener Kette und cyclische, ungesättigte Ketone sich qualitativ in ihrem Verhalten gegen Grignards Reagens nicht voneinander unterscheiden.

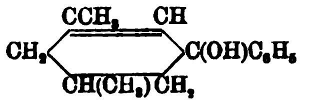
Experimentelles. Verss. mit Dibenzalcyclomethylhexanon. Wird fein gepulvertes Dibenzalcyclomethylhexanon überschüssigem, äth. C_6H_5MgBr zugefügt, so entsteht zunächst ein ziegelrotes Zwischenprod., das sich wieder löst. Die

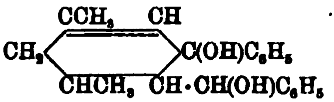
Rk. ist beendet, wenn die Färbung verschwunden ist. Das auf die übliche Weise isolierte Reaktionsprod. besteht aus einem Gemisch zweier *Ketone*, $C_{27}H_{26}O$, die durch Krystallisation aus Chlf. + absol. A. getrennt werden konnten. Die schwerer l. Substanz bildet harte Nadeln, F. 192°, ll. in Chlf., Bzl., l. in Aceton, Essigester, wl. in sd. absol. A. und Ä. Das leichter l. Prod. krystallisiert aus absol. A. in langen Nadeln, F. 132°, leicht löslich in Chlf., Aceton, absol. A. (aus den Mutterlaugen dieser beiden Verbb. wurde noch in geringer Menge eine dritte Verb., lange Nadeln, F. 154—156°, erhalten). Beide Verbb. $C_{27}H_{26}O$ sind in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe l., entfärben eine Lsg. von Brom in Chlf. und reduzieren in Aceton gelöstes $KMnO_4$. Daß es Ketone sind, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen C_6H_5MgBr. Da das ursprüngliche Keton unsymmetrisch ist und 2 unsymmetrische C-Atome enthält, ist sowohl Struktur- als auch Raumisomerie möglich und die Stellung der Benzal- und Diphenylmethylgruppen ist ungewiß. Leitet man in die äth. Lsg., die bei der Zers. der Mg-Derivate mit eishaltiger HCl entsteht, einen schnellen O_2-Strom, so erhält man ein von Ketonen vollkommen freies Gemisch zweier *Peroxyde*, $C_{27}H_{26}O_3$. Dieses Gemisch kann nur sehr schwer durch sehr langsame Fällung einer Chlf.-Lsg. mit Lg. getrennt werden. Beide Peroxyde bilden farblose Nadeln, F. 176 und 142°, die sich wenige Grade oberhalb des F. zers. Beide Ketone, $C_{27}H_{26}O$, geben mit äth. C_6H_5MgBr bei gewöhnlicher Temperatur *Tetraphenyltrimethylcyclohexanon*, $C_{33}H_{32}O$ (I.), in zwei stereoisomeren Formen. Die höher schmelzende Modifikation krystallisiert aus Bzl. in feinen Nadeln, F. 282°, fast unl. in sd. absol. A., wl. in sd. Aceton, Chlf., l. in h. Bzl. Die niedriger schmelzende Modifikation scheidet sich aus den Filtraten der anderen aus. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus absol. A.), F. 190°, ll. in A., Ä., Chlf. Keines dieser Ketone reagiert mit C_6H_5MgBr in sd. äth. Lsg.

Verss. mit Benzaldiketohydrinden. Da bei Zusatz von fein gepulvertem Benzaldiketohydrinden zu äth. C_6H_5MgBr das entstehende rote Zwischenprod. die Einw. des wl. Ketons auf das Reagens hindert, wird die Rk. am besten in der Weise durchgeführt, daß man eine Lsg. des Ketons in sd. Bzl. einer sd. Lsg. des Reagens zusetzt und die entstandene dunkelrote Fl. eine Stunde lang im Sieden erhält. Das Mg-Derivat wird mit eishaltiger HCl zers. und die gelbe Bzl.-Äther-schicht mit Wasserdampf destilliert, bis im Destillate kein Diphenyl mehr nachweisbar ist. Zurück bleibt die Verb. $C_{22}H_{14}O$ (III.), die als *6-Phenyldiindenon-8* zu bezeichnen ist. Chinongelbe Platten (aus absol. A.), F. 162°, ll. in Chlf., l. in Aceton, Essigester, wl. in A., konz. H_2SO_4 färbt zunächst rot und löst dann unter B. einer dunkelgrünen Lsg. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton wird als Hauptprod, eine *Säure*, $C_{22}H_{16}O_5$ (IV.), gebildet.

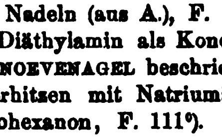
Verss. mit Dimethylcyclohexenon u. Benzaldimethylcyclohexenon. *Phenyldimethylcyclohexenol*, $C_{14}H_{18}O$ (VIII.), wird erhalten, wenn Dimethylcyclohexenon langsam einer gut gekühlten Lsg. von C_6H_5MgBr zugesetzt und nach 10-stdg. Stehen das Einwirkungsprod. in der üblichen Weise isoliert wird. Große, farblose Platten (aus Ä. + Lg.), F. 111°, ll. in allen organ. Lösungsmitteln außer Lg., vereinigt sich mit Brom, reduziert $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur. — *Benzaldimethylcyclohexenon* (vergl. Knoevenagel und Klages (Liebigs Ann. **281**. 118; C. **94**. II. 663) entsteht leicht und in guter Ausbeute, wenn eine Lsg. von je 50 g Benzaldehyd und Dimethylcyclohexenon in dem gleichen Volumen A. gelöst, unter Eiskühlung mit 20 g 10%iger NaOH versetzt und im Eisschrank stehen gelassen wird. Nach 1—2 Stunden hat sich das Gemisch in 2 Schichten getrennt u. wird dann mit etwas festem Keton geimpft. Bei der Einw. von C_6H_5MgBr wirken gefärbte Zwischenprodd. gleichfalls störend ein. Es muß deshalb das Grignardsche Reagens in großem Überschuß vorhanden sein und gekocht werden, bis die Färbung vollkommen verschwunden ist. Als Prod. entsteht eine *Verb.* $C_{21}H_{24}O_2$,

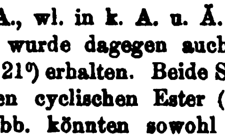
während eine um 1 Mol. H_2O ärmere Verb. erwartet werden sollte. Große, glänzende Tafeln (aus Ä.), F. 106°, ll. in organ. Lösungsmitteln außer Lg. Reagiert mit 2 Mol. C_2H_5MgBr, ohne daß Addition eintritt, und enthält deshalb keine CO-, sondern 2 OH-Gruppen. Die Struktur ist nicht sicher festgestellt, sie entspricht aber wahrscheinlich der Formel IX.

VIII. 

IX. 

Verss. mit Diphenylcyclohexenon. Zum Teil mit **Mary Violet Dover.** Das ungesättigte Keton wurde nach den Angaben von KNOEVENAGEL u. SCHMIDT (LIEBIGs Ann. **281**. 59; C. **94**. II. 660) dargestellt. Da diese Methode keine guten Ausbeuten liefert, so wurde versucht, die Kondensation bei niedriger Temperatur durch kleine Mengen $NaOC_2H_5$ (statt durch 1 Äquivalent) zu bewirken. Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Rk. in der Addition 1 Mol. Acetessigester an 1 Mol. Benzalacetophenon besteht, gerade wie bei Verwendung von Diäthylamin als Kondensationsmittel. Die von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 397; C. **1902**. I. 569) beobachteten Verschiedenheiten bei Anwendung von Diäthylamin und Natriumäthylat als Kondensationsmittel sind demnach nicht auf spezifische Eigenschaften des kondensierenden Agens, sondern auf die Verschiedenheiten der Mengenverhältnisse und der Temperatur zurückzuführen. Das bei den Verss. der Vff. entstandene *Additionsprod. aus Benzalacetophenon und Acetessigester*, $C_{21}H_{22}O_4$, ist nicht identisch mit dem von KNOEVENAGEL erhaltenen. Es bildet farblose Nadeln (aus A.), F. 168°, ll. in sd. A., wl. in k. A. u. Ä. Bei Anwendung von Diäthylamin als Kondensationsmittel wurde dagegen auch von den Vff. das von KNOEVENAGEL beschriebene Prod. (F. 121°) erhalten. Beide Substanzen geben beim Erhitzen mit Natriumäthylat denselben cyclischen Ester (Diphenylcarbäthoxycyclohexanon, F. 111°). Die beiden Verbb. könnten sowohl struktur-, als auch stereoisomer sein. Reines *Diphenylcyclohexenon* hat nicht, wie KNOEVENAGEL und SCHMIDT angeben, F. 70—72°, sondern F. 83°. — Wird das fein gepulverte Keton überschüssigem Phenylmagnesiumbromid zugefügt und das Gemisch 12 Stunden lang stehen gelassen, so scheidet sich das neue Mg-Derivat in farblosen Krystallen aus. Dieses gibt bei der Zers. mit eishaltiger HCl *Triphenyldihydrobenzol*, $C_{24}H_{20}$ (X.), das durch Abspaltung von W. aus einem tertiären A. entsteht. Farblose Nadeln (aus A.), F. 111°, ll. in Aceton, Chlf., l. in A., Ä. Reduziert $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur und liefert dabei als einziges Oxydationsprod. *1,3,5-Triphenylbenzol*, $C_{24}H_{18}$. F. 172° (aus Chlf.). — Unter den gleichen Bedingungen, wie beim C_6H_5MgBr wurde bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid ein öliges Reaktionsprod. erhalten, das durch fraktionierte Dest. bei vermindertem Druck in 2 Fraktionen, Kp_{22}. 150° und Kp_{22}. 153—168°, zerlegt wurde. Die erstere besteht aus *Äthylidendiphenyltetrahydrobenzol*, $C_{24}H_{20}$ (XI.), das durch

X. 

XI. 

$KMnO_4$ in Aceton zu *β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure*, $C_{17}H_{16}O_3$ (F. 155—157°), oxydiert wird. — *Methylester*, $C_{18}H_{18}O_3$, gedrungene Nadeln, F. 94°. Die Fraktion Kp_{22}. 153—168° ist ein Gemisch des KW-stoffes mit *Äthyldiphenylcyclohexanon*, $C_{20}H_{22}O$ (VI.). Da dieses Keton von $KMnO_4$ nicht angegriffen wird, konnte es von dem KW-stoff durch Oxydation mit $KMnO_4$ befreit werden. — *Äthyldiphenylcyclo-*

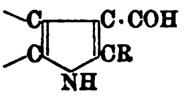
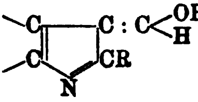
hexenolperoxyd, $C_{20}H_{22}O_3$ (VII.) (siehe Einleitung), krystallisiert aus, wenn das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung gekühlt wird, während der gleichzeitig entstandene KW-stoff als Öl zurückbleibt. Es bildet kleine, harte Prismen (aus Chlf. + Ä.), F. 269—270° unter Zers., wl. in A., Ä., l. in Aceton, ll. in Chlf. — Die oben beschriebenen Prodd. — KW-stoff u. Keton — entstehen, wenn C_2H_5MgBr in großem Überschuß vorhanden ist. Wendet man äquivalente Mengen ungesättigtes Keton u. Mg-Derivat an, so bleibt die Menge des gebildeten KW-stoffs die gleiche, aber an Stelle des gesättigten Ketons erhält man ein *komplexes Produkt*, $C_{38}H_{38}O_2$. Feine Nadeln (aus Chlf.), F. 256°. (Amer. Chem. Journ. **37**. 369—92. April. Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Franz Koritschoner, *Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure.* Zwischen den beiden für die *Abietinsäure* aufgestellten Formeln kann nach den Resultaten der Elementaranalyse nicht entschieden werden, wohl aber spricht die zur Neutralisation verbrauchte Menge NaOH für $C_{20}H_{30}O_2$ und gegen $C_{19}H_{28}O_2$ (vergl. VESTERBERG, S. 569). Um nun noch weitere Stützen für $C_{20}H_{30}O_2$ zu gewinnen, wird die Änderung der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation der Abietinsäure studiert, wobei gleichzeitig durch einen deutlichen Knick in der Leitfähigkeitskurve am Punkt der völligen Neutralisation das Vorhandensein von Carboxyl nachgewiesen wird; denn die sauren Eigenschaften der Verb. könnten auch von zwei aromatischen OH-Gruppen herrühren; in diesem Falle aber wäre infolge der eintretenden Hydrolyse bereits alkal. Rk. vor dem theoretischen Neutralisationspunkt vorhanden, wobei ein allmählicher Übergang durch eine Rundung der Kurve zum Ausdruck kommt, was am Verhalten des *Brenzcatechins* und *Resorcins* neben dem der *Benzoesäure*, und dem des *1,7-Dioxynaphthalins* neben dem der *α-* und *β-Naphthoesäure* gezeigt wird (vgl. THIEL, SCHUMACHER, RÖMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3860; C. **1906**. I. 135). Bei der Abietinsäure fällt der Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve auf diejenige Ordinate, welche bei Anwendung von 1 Millimol der Säure einen Verbrauch von 10 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH entspricht, wenn das Mol. = $C_{20}H_{30}O_2$ angenommen ist, wodurch dieses Mol.-Gew. bestätigt wird. Im Original sind die Leitfähigkeitskurven abgebildet. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 641—45. 19/4. Münster i/W. Chem. Inst. der Univ.) FRANZ.

Emil Abderhalden u. **Louis Baumann**, *Die Monoaminosäuren des krystallisierten Oxyhämoglobins aus Hundeblut.* Aus dem aus Hundeblut dargestellten *krystallisierten Oxyhämoglobin* wurde nach der Estermethode gewonnen (auf 100 g trockenes, aschefreies Globin berechnet, wobei der Hämatingehalt des Oxyhämoglobins mit 4,2 °/₀ in Abzug gebracht ist): Glykokoll Spuren, Alanin 3,0 g, Valin 1,0 g, Leucin 17,5 g, Prolin 4,5 g, Asparaginsäure 2,5 g, Glutaminsäure 1,2 g, Phenylalanin 5,0 g. Die Übereinstimmung mit den entsprechenden Befunden bei dem Pferdeoxyhämoglobin ist eine gute. Ob die gefundenen Unterschiede auf eine verschiedene Zus. der beiden Globine zurückzuführen sind, werden weitere Unterss. ergeben. Es ist fraglich, ob man berechtigt ist, das Globin als eine einheitliche Verb. aufzufassen. Möglicherweise ist es ein Gemisch gleichartig zusammengesetzter Eiweißkörper, es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß das Globin aus einer Reihe verschiedenartiger Proteine besteht, und daß die neuerdings beobachteten Unterschiede im Verhalten des Hämoglobins im Gasstoffwechsel in letzter Linie mit auf Unterschiede in der Zus. des Eiweißkomponenten und dessen Bindung mit dem Hämatin zurückzuführen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 397—403. 20/4. [27/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Angeli und **G. Marchetti**, *Untersuchungen über die Indole.* (Vgl. S. 732.)

Indol selbst liefert, mit Amylnitrit und Natriumäthylat in der üblichen Weise behandelt, eine *Verb.* $C_8H_6ON_2$ (Formel I.), bei 170° sich verändernd, aber nicht schm., wohl identisch mit dem von ZATTI u. FERRATINI (Gaz. chim. ital. **20**. 702; **21**. 19) beschriebenen sogen. *Dinitrosoindol.* — Vff. haben weiterhin außer salpetriger S., gewissermaßen dem Aldehyd der Salpetersäure, auf Pyrrole und Indole noch Ameisensäure, den Aldehyd der Kohlensäure, einwirken lassen und dabei Aldehyde der Formel II. erhalten, tautomer mit Verbb. vom Typus III. Vff. weisen

I. II.  III. 

noch auf weitere Beziehungen zwischen Nitroso- u. Aldehydverbb. hin und unterscheiden entsprechend den wahren Nitrosoderivaten zwischen wahren Aldehyd- und Oxymethylenverbb.; nur die ersteren reagieren mit Dioxyammoniak, während es die Oxymethylenverbb., RCH : CHOH, und die Oxime, RCH : NOH, nicht tun. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 381—84. 17/3.* Florenz. Chem.-pharm. Lab. des K. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Verbindungen der gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen.* Wie Vf. bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. II. 100; Gaz. chim. ital. **34**. II. 420; C. **1904**. II. 836; **1905**. I. 541) angenommen, sind die Unterschiede in der Zus. der von ihm u. FR. u. L. SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3088; **38**. 1088; C. **1904**. II. 995; **1905**. I. 1013) dargestellten Verbb. auf Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen die Verss. angestellt wurden, zurückzuführen. So entsteht unter den von L. und FR. SACHS gewählten Umständen, nämlich bei Einw. von $^3/_5$ Mol. Chinolin, gelöst in dem doppelten Vol. Ä., auf Magnesiumbromphenylat (1 Mol.) in äth. Lsg. die monomolekulare *Verb.* $C_9H_7NC_6H_5MgBr$ mit den von L. und FR. SACHS angegebenen Eigenschaften. Bei der Verbrennung dieser Verb. wird immer etwas zu wenig Kohlenstoff erhalten, wohl infolge von B. von Graphitkohlenstoff. Fügt man auf einmal zum Magnesiumbromphenylat (1 Mol.) in Ä. 2 Mol. Chinolin, in der doppelten Menge Ä. gel., unter gutem Umrühren, so entsteht die vom Vf. bereits früher beschriebene *dimolekulare Verb.* $(C_9H_7N)_2C_6H_5MgBr$. Unter denselben Bedingungen entsteht bei Einw. von 3 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Organomagnesiumverb. die *trimolekulare Verb.* $(C_9H_7N)_3C_6H_5MgBr$, gelbliches, sehr veränderliches Pulver, das sich auch im Vakuum in eine schwammige, gelbgrünliche M. verwandelt, unl. in allen neutralen Solvenzien; W. zers. unter B. von Chinolin, Bzl., Mg und $MgBr_2$. Bei Einw. von 4 Mol. Chinolin, in der dreifachen Menge wasserfreiem Ä. gel., auf 1 Mol. Magnesiumbromphenylat bildet sich ein gelbgrünes, viscoses Öl und ein festes Prod., doch zers. sich diese u. auch entsprechende höhere Verbb. alsbald. Ein noch veränderlicheres Prod. entsteht bei gleichzeitiger Einw. von 1 Mol. Pyridin und 1 Mol. Chinolin auf die Organomagnesiumverb., und dieses liefert mit W. *Pyridin* und *α-Phenylchinolin*, $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}N=\!=CC_6H_5\\ CH=CH\end{smallmatrix}$, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 413—18. 17/3. [Febr.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Sigval Schmidt-Nielsen, *Über die Aussalzbarkeit des Caseins und Paracaseins durch Kochsalz.* Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Schlusse, daß wirklich reine, neutrale Natriumcaseinat- und Natriumparacaseinatlsgg. (2%) durch Sättigung mit reinem NaCl überhaupt nicht gefällt werden. Dagegen werden sie

von dem gewöhnlichen Kochsalz (mit etwa 0,4 % Ca u. 0,05 % Mg) vollständig ausgesalzen, in dem Erdalkalicaseinat ausgefällt wird. Die Ausfällung wird erst dann vollständig, wenn ein Überschuß an Erdalkalisalz vorhanden ist. Die Menge desselben konnte bis jetzt nicht bestimmt werden. Im ganzen müssen für das Casein etwa 6,5 %, für das Paracasein etwa 3 % seines Gewichtes an Ca vorhanden sein. Die Ca-Ionen können von Ba- und Mg-Ionen ersetzt werden. Doch muß deren Anzahl um eine quantitative Aussalzung zu bewirken, etwa dreimal so groß sein als die der Ca-Ionen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 311—21. April.)

BRAHM.

C. Harries u. K. Langheld, *Über das Verhalten des Caseins gegen Ozon.* Vff. stellten Verss. über die Einw. von Ozon auf Eiweiß, spez. *Casein* an, in der Absicht, das Eiweiß an anderen Stellen als bisher, bei der Säure- u. Fermentspaltung, anzugreifen und so event. leichter voneinander trennbare Spaltkörper zu erhalten. Der Weg der Unters. war im allgemeinen so, daß das durch Ozon in alkal. Lsg. oxydierte Casein (vgl. C. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2990; C. **1905**. II. 1265) zunächst mit Phosphorwolframsäure gefällt und sowohl der aus dem Nd. regenerierte Teil 1 wie die Mutterlauge 2 mit Bleiacetat versetzt wurde. Es zeigte sich dabei, daß Teil 1 mit Bleiacetat teilweise, die durch Phosphorwolframsäure nicht mehr fällbaren Spaltprodd. 2 auch nicht mehr durch Bleiacetat niedergeschlagen werden. Die Menge der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Körper ist gering. — Aus dem bei direkter Fällung einer ozonisierten Caseinlsg. mit Bleiacetat erhaltenen Nd. konnte durch Zerlegung mit H_2S ein weißes, festes, amorphes, peptonartiges Prod. gewonnen werden, das aber keinen einheitlichen Körper darstellt. — Die Verss. zeigen, daß die Spaltung durch Ozon stets in demselben Sinne vor sich geht; chemisch einheitliche Körper konnten jedoch nicht isoliert werden. Jedenfalls scheint aus den Versuchsergebnissen mit Sicherheit hervorzugehen, daß das Casein an mehreren, aber bestimmten Punkten durch das Ozon angegriffen wird; die Spaltung scheint an anderen Stellen wie bei den bisher angewandten Methoden vor sich zu gehen. Eine Ozonidbildung findet nicht statt. Wie Vff. hervorheben (cf. Original), könnte sich die Aufspaltung des Eiweißmoleküls auch ohne die Annahme anderer als der Polypeptidbindungen allein durch die Zerstörung der aromatischen Ringe erklären lassen.

Die durch Fällung mit Bleiacetat, bezw. durch sukzessive Behandlung mit Phosphorwolframsäure und Bleiacetat gewonnenen Fraktionen wurden zur Unters. auf die in ihnen enthaltenen Aminosäuren durch Kochen mit konz. HCl gespalten und aus den Reaktionsmassen die Aminosäuren nach der Estermethode isoliert. Es zeigte sich, daß die einzelnen Fraktionen in bezug auf ihren Gehalt an Aminosäuren wenig voneinander abweichen (cf. Tabelle im Original), nur enthält der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Teil wenig oder kein Leucin. Hervorzuheben ist die Abwesenheit von Phenylalanin und Tyrosin. Die ozonisierte Lsg. gibt weder die MILLONsche, noch die Tryptophanrk. Dies rührt davon her, daß der aromatische Kern in Verb. mit einer basischen Gruppe durch Ozon zerstört wird, wobei reduzierende Verbb. entstehen, die mit Phenylhydrazin reagieren. Verschiedentlich bei der Freiheitsetzung der Aminosäuren gefundene Substanzen, die mit den sonst auf diese Weise erhaltenen Aminosäuren nicht identisch zu sein scheinen, konnten vorläufig wegen der geringen Mengen nicht genauer untersucht werden.

Zur Ozonisation des Caseins wurden je 200 g Casein puriss. HAMMARSTEN unter Zusatz von 475 ccm n. NaOH in 3,5 l W. gelöst. Die trübe Lsg. färbt sich beim Einleiten des Ozons zunächst dunkelbraun, um nach 30-stündiger Einw. des ozonisierten O bei gleichzeitigem Aufhören der Dämpfe wieder wasserklar zu werden. Nach ca. 10-stündiger Oxydation war die alkal. Rk. aufgehoben, die Lsg. rötete

blaues Lackmuspapier. Die Einleitungsdauer betrug für 200 g ca. 110 Stdn.; während derselben wurden ca. 5000 l O_2 mit einem Ozongehalt von ca. 12% durchgeleitet. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen ist die Ausnutzung von O_3 eine weit schlechtere. — Die ozonisierten Lsgg. rochen zuckerartig, reduzierten ammoniakalische $AgNO_3$-, nicht aber FEHLINGsche Lsg.; reagieren stark sauer, zeigen schwache Rk. auf HNO_3. Probe auf H_2O_2 stets negativ. Freie Oxalsäure und freie Phosphorsäure nicht vorhanden. Biuretprobe positiv, die anderen Eiweißfarbrkk. negativ. Durch Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ konnten bis zu $^8/_{10}$ des Gewichtes des angewandten Caseins aus der ozonisierten Lsg. ausgesalzen werden. Die anderen üblichen Fällungsmittel geben auch Ndd. Auch $Ba(OH)_2$- u. $MgSO_4$-Lsgg. unter Beigabe von NH_3 brachten eine geringe Menge von schwer filtrierbaren Ba- oder Mg-Salzen zur Abscheidung. Wurde eine 25 g Casein entsprechende Flüssigkeitsmenge im Vakuum eingedunstet, so blieb ein weißer, glasiger Körper (29,5 g) zurück. — Zur Darst. der Phenylhydrazinverbb. wurde die ozonisierte Lsg. mit $^1/_{10}$-n. NaOH neutralisiert, dann $^3/_4$ der Gewichtsmenge des angewandten Caseins an salzsaurem Phenylhydrazin u. die 5-fache Menge Natriumacetat hinzugefügt, nach $1^1/_2$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die rotbraune Lsg. abgekühlt und das Phenylhydrazinderivat mit überschüssiger n. HCl abgeschieden. Die so gewonnene hellgelbe, amorphe Substanz schm. zwischen 180 und 200°, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. Ausbeute: 33% des angewandten Caseins. Die Analysenzahlen zeigen namentlich in den N-Werten große Differenzen. Phosphor wie Schwefel waren in den Prodd. nur in Spuren enthalten. Bezüglich weiterer experimenteller Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 342—72. 20/4. [19/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

C. Harries u. **K. Langheld**, *Über das Verhalten der Eiweißspaltprodukte und einiger Zuckerarten gegen Ozon.* Vff. untersuchten in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der *Aminosäuren* gegen Ozon. Es zeigte sich, daß die fetten Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin, Serin) von Ozon nicht verändert werden. Auch Asparagin und Guanidin wurde nur wenig von Ozon angegriffen. Dagegen werden die aromatischen Eiweißspaltprodd. wie Phenylalanin, Tyrosin u. Tryptophan unter Zerstörung des Phenylkernes u. B. reduzierender Substanzen weitgehend verändert; bis jetzt ist es nicht gelungen, den Spaltungsvorgang aufzuklären. Am stärksten wirkt Ozon in alkal., am schwächsten in saurer Lsg. — Ferner wurden einige Zuckerarten auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht. Die Einw. von Ozon auf d-Glucose ist sehr gering. Mannit wird in Mannose u. Fructose übergeführt. Dulcit liefert bei der Ozonisation wahrscheinlich Galaktose. — Die Einleitungsdauer des ozonisierten Sauerstoffs wurde bei den Verss., um zu einwandsfreien Resultaten zu kommen, weit über die üblichen Zeiten ausgedehnt.

Bei der Ozonisation der aromatischen Spaltprodukte wurde das *Phenylalanin* als salzsaures Salz, Natriumsalz u. in wss. Aufschlämmung ozonisiert. Die alkal. u. neutrale Lsg. färbte sich alsbald unter starker Nebelbildung dunkelbraun, die saure blieb wasserklar. Die Oxydationsdauer betrug bei 1 g Substanz 8 Stunden. — Die oxydierten Fll. werden beim Stehen dunkelbraun, reduzieren ammoniakal. Silberlsg. direkt, FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. Oxalsäure ist nicht, HNO_3 in Spuren vorhanden. Die Lsgg. gaben mit $Ba(OH)_2$, Bleiacetat, basischem Bleiacetat Fällungen. Bei Eindampfen der Lsgg. im Vakuum hinterblieb ein dunkelbraunes Substanzgemenge, aus dem einheitliche Körper nicht zu gewinnen waren. Bei Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zu den Lsgg. schied sich in der Kälte ein osazonartiges Prod. aus, das in allen Lösungsmitteln außer Eg. wl. ist. Konnte nicht krystallisiert gewonnen werden. Zers.-Punkt lag zwischen 175 und 200°. — Das *Tyrosin* wurde unter Zusatz von der äquimolekularen Menge von n. HCl, n. NaOH und von der doppeltmolekularen Menge n. NaOH ozonisiert; im letzteren Falle

äußert sich die oxydierende Wrkg. des Ozons am stärksten, und es entstehen beträchtliche Mengen (0,2 g pro 1 g Tyrosin) von Oxalsäure, die sonst nur in kleinsten Quantitäten gebildet wird. Sonst verhalten sich die Lsgg. gleich. Sie geben keine MILLONsche Rk. mehr, reduzieren ammoniakal. Silberlsg. direkt, FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. Sie geben mit Barythydrat-, Bleiacetat-, basischen Bleiacetatlsgg. Fällungen. Beim Eindunsten der vorher neutralisierten Lsg. hinterblieb ein dunkel gefärbter, in Ä. unl., in A. teilweise l. amorpher Körper, aus welchem keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte. Die so gewonnenen Spaltprodd. wurden mit Alkali geschmolzen, die angesäuerte Lsg. der Schmelze ausgeäthert. Im Ätherrückstand waren keine Phenole nachweisbar, was die Zerlegung des Ringes bei der Ozonisation sicher erweist. — Das Phenylhydrazinderivat — das dem bei dem Phenylamin gewonnenen in seinen Eigenschaften gleicht — ist in allen bekannten Lösungsmitteln, bis auf Eg., der es zers., unl. Aus den Beobachtungen folgt für die Aufspaltung des Benzolkernes, daß sie nicht in einer einfachen Spaltung der im Ringe vorhandenen 3 Doppelbindungen bestehen kann. — Die Ozonisierung des *Tryptophans* erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die des Phenylalanins. — Die ozonisierte Lsg. gab keine Glyoxylrk. mehr. Das Phenylhydrazinderivat ist teilweise in verd. Alkalien löslich, und durch SS. fällbar. F. des unl. Teiles zwischen 160 bis 170°, der des löslichen 180—200°. — Ozonisation von Zuckerarten. *Traubenzucker.* 6 g Glucose wurden in 100 g W. gel. u. 24 Stdn. der Einw. des O_3 ausgesetzt. Die ozonisierte Fl. reduzierte FEHLINGsche Lsg. in der Kälte, gab schwache H_2O_2-Rk. Nach Eintragung von 12 g in 50% Essigsäure gel. Phenylhydrazin tritt sofort Abscheidung eines hellgelben Körpers (0,4 g). Aus A. umkrystallisiert gelbe Nädelchen vom Zers.-Punkt 192°. Entweder liegt die B. von *Glucoson* oder des fast gleich zusammengesetzten, bisher unbekannten *Dialdehyds* vor. — Wurde die restierende, filtrierte Lsg. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, so schieden sich reichliche Mengen Glucosazon (F. 205°) aus. — *Mannit.* 3 g Mannit werden in 60 ccm W. gel. u. 10 Stdn. lang ozonisiert. Die Fl. reduziert dann FEHLINGsche Lsg. und zeigt schwache H_2O_2-Rk. Nach Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin fiel sofort ein gelber Körper (0,5 g) aus. Aus W. umkrystallisiert, schm. bei 195° unter Zers. Nach den Eigenschaften handelt es sich um *Mannosephenylhydrazon.* Beim Erwärmen der restierenden ozonisierten Lsg. schieden sich noch 0,6 g *Glucosazon* (F. 205°) aus, das nur von durch die Oxydation gebildeter Fructose herrühren kann. — *Dulcit.* 3 g Dulcit unter den gleichen Bedingungen wie Mannit untersucht, gab eine die FEHLINGsche Lsg. in der Kälte reduzierende u. schwache H_2O_2-Rk. gebende Fl. Das daraus dargestellte Osazon aus A. umkrystalliert, zers. sich bei 190°. Außer in A. in allen Lösungsmitteln unl. Die Substanz ist vielleicht als Galaktosazon anzusprechen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 373—83. 20/4. [19/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden u. **O. Emmerling**, *Abbau von Gliadin durch den Bacillus mesentericus vulgatus.* Bei der Rolle, die die Vertreter aus der Gruppe des *Bac. mesentericus* bei der B. des sogenannten fadenziehenden Brotes spielen, war es von Interesse, zu verfolgen, in welcher Art und in welchem Umfange die genannte Bakterienart die im Mehl vorhandenen Eiweißkörper angreift und abbaut. Als Nährmaterial diente *Gliadin* (Zus. vergl. ABDERHALDEN u. SAMUELY Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 276; C. **1905**. I. 1658). Die mit W. durchknetete, mit den nötigen Salzen versehene sterilisierte und mit einer Reinkultur von Bac. mesentericus vulgatus geimpfte Gliadinmasse 50 g war nach 6 Wochen bis auf kleine Reste verschwunden. Aus dieser Lsg. ließ sich nach der Estermethode *Glykokoll* (isoliert 0,1244 g Glykokollesterchlorhydrat) *Leucin* (über 2 g) und *Alanin* (1 g), Glutaminsäure (6 g) nachweisen und *Prolin* wahrscheinlich machen. Außerdem entstehen

größere Mengen Fettsäuren. Offenbar erfolgt der Abbau des Gliadins zu letzteren wie zu weiteren N-freien Abbauprodd. in der Weise, daß der Bac. mesentericus mit Hilfe seiner Fermente das Protein seiner Nahrung zunächst zu den Aminosäuren aufspaltet. Höchstwahrscheinlich setzt erst bei diesen der weitere Abbau an. Der Vers. wird bei kürzer dauernder Einw. des Bacillus wiederholt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 394—96. 20/4. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Takaoki Sasaki**, *Die Monoaminosäuren des „Syntonins“ aus Rindfleisch.* Bei der Hydrolyse vom Acidalbumin aus Muskeleiweiß (verwendet wurde das „Syntonin“ GRÜBLER) wurde nach der Estermethode erhalten, berechnet auf 100 g aschefreies, trockenes Syntonin (nach Abzug des gebildeten Humins): Glykokoll 0,5 g, Alanin 4,0 g, Valin 0,9 g, Leucin 7,8 g, Prolin 3,3 g, Asparaginsäure 0,5 g, Glutaminsäure 13,6 g Phenylalanin 2,5 g, Tyrosin 2,2 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 404—8. 20/4. [27/3.] Berlin. I. Chem. Institut der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Hugo Přibram**, *Die Monoaminosäuren des Albumins aus Kuhmilch.* Hydrolyse ganz reinen *Lactalbumins*, das sicher frei von Casein war, ergab, nach der Estermethode, berechnet auf 100 g aschefreie, trockene Substanz: Alanin 2,5 g, Valin 0,9 g, Leucin 19,4 g, Prolin 4,0 g, Asparaginsäure 1,0 g, Glutaminsäure 10,1 g, Phenylalanin 2,4 g, Tyrosin 0,85 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 409—14. 20/4. [27/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

Sigval Schmidt-Nielsen, *Die Beziehung des Molkeneiweißes zur Labgerinnung (Paracaseinbildung).* Aus den angestellten Verss. folgert Vf., daß bei der Einw. von Lablsgg. auf Casein in nächster Beziehung zu der Umwandlung in Paracasein eine B. von Molkeneiweiß stattfindet. Die Menge desselben beträgt (maximal) etwa 4% des Caseinstickstoffs und ist von der Menge des zur Paracaseinbildung verwendeten Labs unabhängig. Dieses Molkeneiweiß kann dem Casein nicht einfach beigemengt sein, da das Casein bei verschiedener Darstellungsweise (Säurefällung oder Aussalzung) es in gleicher charakteristischer Weise liefert; es muß vielmehr als ein Spaltungsprod. des Caseins (oder, falls das Casein kein einheitlicher Eiweißkörper ist, des Caseingemenges) aufgefaßt werden. Außer dem Chymosin (d. h. dem Paracasein aus Molkeneiweiß bildenden Enzym) enthält die Kalbsmagenschleimhaut eine auch in den käuflichen Labextrakten zu findende Protease, die das Paracasein angreift und deswegen eine scheinbare Vermehrung des zuerst gebildeten Molkeneiweißes veranlaßt. Die Wrkg. dieser „Paracasein“protease folgt der sogenannten SCHÜTZ-BORISSOWschen Regel. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 322—32. April.) BRAHM.

Kumoji Sasaki, *Bestimmung der nicht dialysablen Stoffe des Harns.* Vf. beschreibt die Darst. der adialysablen Substanzen aus Harn unter Benutzung von Schilfschläuchen durch Schütteldialyse. Es konnte darin die Anwesenheit von Chondroitinschwefelsäure aus Nucleinsäure festgestellt werden. Die Menge betrug im normalen Harn 0,218—0,68 g pro l. Fieberharn zeigte eine Steigerung. Betreffs der Giftwrkg. der adialysablen Bestandteile des Menschenharns konnte Vf. im Gegensatz zu den Beobachtungen ELIACHEFFs nachweisen, daß eine solche nicht vorhanden war. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 386—92. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BRAHM.

M. Savarè, *Der Gehalt des Frauenharns an adialysablen Stoffen unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* Unter Benutzung des Verf. von K. SASAKI (vgl. vorst. Ref.) stellte Vf. eine Reihe von Unterss. an, welche den Gehalt des Harns an adialysablen Stoffen u. die normale Ausscheidungsgröße dieser Stoffe aufklären sollten, ebenso deren Verhalten unter pathologischen Verhältnissen. Vf. fand als oberen Grenzwert bei mittlerem Verhalten der Versuchspersonen den Gehalt von 0,70 g pro l Harn. Im Harne von Schwangeren ist ein geringes Plus von adialysabler Substanz vorhanden. Es konnte festgestellt werden, daß die Nahrungsaufnahme keinen oder nur geringen Einfluß auf die Ausscheidung der adialysablen Stoffe besitzt. Bei Nephritis konnte eine deutliche Steigerung der adialysablen Stoffe beobachtet werden, ebenso noch in höherem Maße bei Eklampsie. Der Harn wurde zuvor durch 95 % A. enteiweißt. Ein Parallelismus zwischen Eiweißgehalt und der Menge des adialysablen Restes konnte nicht festgestellt werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 401—7. April. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
BRAHM.

Emil Abderhalden u. **A. H. Koelker**, *Die Verwendung optisch-aktiver Polypeptide zur Prüfung der Wirksamkeit proteolytischer Fermente.* Zur quantitativen Unters. der *Wirksamkeit der Fermente* lassen sich mit Vorteil optisch-aktive Polypeptide anwenden. Die Ausführung der Verss. geschah im allgemeinen so, daß das betreffende optisch-aktive Polypeptid gleich in einem Rohr, das eine sofortige Ablesung der Drehung gestattete, in der Fermentlsg. gelöst wurde. Das Rohr war von einem Metallmantel umgeben, durch welchen während der Ablesung W. von 37° durchgeleitet werden konnte. Das Innenrohr mit der Verdauungsfl. besaß einen Tubus zur Einführung eines Thermometers und ermöglichte, die Fl. mit Toluol aufzuschichten ohne Behinderung der Best. des Drehungsvermögens. Nach dem Ablesen kam das Rohr in einen Wärmekasten von 37°. In bestimmten Zeitintervallen wurde die Ablesung wiederholt. So ließ sich in übersichtlicher Weise der allmähliche Abbau der Polypeptide verfolgen und die Wirksamkeit der Fermentlsg. genau feststellen. — Zur Unters kamen Pankreas- und Darmsaft, ferner Hefepreßsaft, von Polypeptiden wurden *d-Alanyl-d-alanin* und *d-Alanyl-l-leucin* verwendet. Darst. des *d-Alanyl-d-alanins* geschah entweder nach E. FISCHER und A. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 954; C. **1907**. I. 1107), oder wurde so erhalten, daß l-Alanin (nach F. EHRLICH aus d-l-Alanin durch Vergärung durch Hefe gewonnen) mit Hilfe der WALDENschen Umkehrung in d-Brompropionsäure überführt und diese nach B. des d-Brompropionylchlorids mit d-Alanin kombiniert wurde. Das so gebildete *d-α-Brompropionyl-d-alanin* zeigte die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -13,18^\circ$ ($\mp$ 0,4°). — 11 g des d-Brompropionyl-d-alanins wurden in 66 ccm 25 %igem wss. NH_3 gel. u. 4 Tage bei 25° aufbewahrt. Zur Isolierung des *d-Alanyl-d-alanins* wurde die Lsg. unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig W. aufgenommen, die Lsg. auf dem Wasserbad auf ca. 15 ccm eingeengt u. das *d-Alanyl-d-alanin* mit ca. 90 ccm absol. A. gefällt. Ausbeute 4,85 g. Wurde durch wiederholtes Lösen in W. (3 Teile) und Fällen in A. (25 Teile) gereinigt. $[\alpha]_D^{20} = -21,41^\circ$ ($\pm$ 0,2°). — Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen niedergelegt. Hervorzuheben ist, daß *Pankreassaft* d-Alanyl-d-alanin nur sehr langsam angreift; nach 48 Stunden war die Drehung noch unverändert. Darmsaft hydrolysiert dieses Dipeptid bedeutend rascher; am wirksamsten erwies sich der Hefepreßsaft. Bei jeder einzelnen Versuchsreihe läßt sich deutlich der Einfluß der Konzentration der Fermentlsg. feststellen. Die theoretische Diskussion der Resultate erfolgt erst nach Weiterführung der Unterss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 294—310. 20/4. [13/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

Otto Cohnheim, *Zur Spaltung des Nahrungseiweißes im Darm.* 2. Mitteilung.

Frühere Verss., in welchen gezeigt worden ist, daß durch die kombinierte Wrkg. des Pepsins und Erepsins Eiweißkörper weiter als durch Trypsin oder Pepsin und Trypsin zerlegt werden können, u. zwar so vollständig wie durch sd. Säuren (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 64; C. **1906**. II. 1447) erfahren in den vorliegenden Verss. mit vervollkommneter Methodik eine Bestätigung. Es wurden zwei Hunde mit Duodenalfisteln 5—6 cm unterhalb des Pylorus mit Fleisch gefüttert, die aus der Fistel gewonnene, die peptischen Verdauungsprodd. des Eiweißes enthaltende Fl. (bezüglich der Methodik cf. Original) in 2 gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde kurz aufgekocht, durch Filtrieren von den Spuren koagulierbaren Eiweißes befreit, das Filtrat mit H_2SO_4, bis die Lsg. 33% davon enthielt, versetzt und 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die andere Hälfte hingegen wurde mit Erepsin verdaut, so daß die Prodd. der Säurespaltung mit denen der kombinierten Fermentspaltung verglichen werden konnten; während die erste, soweit wir wissen, nur die verschiedenen Aminosäuren, konnte die letztere auch zusammenhängende Komplexe, Peptone oder Peptide enthalten. Um dies zu entscheiden, bestimmte Vf. in den beiden zu vergleichenden Legg. das *Arginin* nach Kossel. In der der Erepsinwrkg. ausgesetzten Lsg. wurden 12,0%, die Löslichkeit des phosphorwolframsauren Arginins berücksichtigend 12,5% Arginin gefunden; in der Lsg. nach Säurespaltung 12,5, bezw. 13,0% Arginin. Die Übereinstimmung ist eine vollkommene. Es wird demnach durch die aufeinanderfolgende Wrkg. der Verdauungsfermente aus dem Eiweißkörper des Fleisches ebensoviel Arginin abgespalten, wie durch die Säurespaltung. Ein Peptid konnte in der verdauten Lsg. nicht gefunden werden. Die vorliegenden Unterss. zeigen, daß die Möglichkeiten einer kompletten Eiweißspaltung im Darmkanal gegeben sind, und daß das Hinzufügen des Erepsins zu den anderen Fermenten die Vollständigkeit der Eiweißspaltung bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 415—24. 20/4. [27/3.] Heidelberg. Physiolg. Inst.) Rona.

Ivar Bang, Malte Ljungdahl und **Verner Bohm**, *Untersuchungen über den Glykogenumsatz in der Kaninchenleber.* Erste Mitteilung. Vff. führten eine Reihe von Unterss. aus, welche dazu beitragen sollen, die physiologische u. pathologische intravitale Zuckerbildung aus Glykogen zu erklären. Vff. glauben, aus ihren Unterss. folgern zu können, daß der Unterschied des Glykogenumsatzes als Maßstab für die Fermentkonzentration während des Lebens angesehen werden darf. Die verschiedenen Umstände, bei denen eine reichliche Zuckerproduktion vorkommt, wurden näher untersucht, ferner der Einfluß des Todes und die Einww., welche den Tod nach sich ziehen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 408—30. April. Lund. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) Brahm.

Emil Abderhalden, L. Baumann und **E. S. London**, *Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes.* 2. Mitteilung. In der ersten Mitteilung der Verss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 549; C. **1906**. II. 1278), die eine qualitative Feststellung, wie weit der Abbau der Proteine in den einzelnen Darmabschnitten geht, bezweckte, konnte gezeigt werden, daß bei Fleischfütterung unter der Einw. der Fermente des Magens höchstens Spuren von einfachsten Abbauprodd. (Aminosäuren) gebildet werden; in allen anderen Darmabschnitten ließen sich Aminosäuren nachweisen. Da die Fermenthydrolyse je nach Art der verfütterten Proteine ganz verschieden verlaufen könnte, verfütterten Vff. in den vorliegenden Verss. *Eiereiweiß* an Hunde, die an verschiedenen Stellen des Magendarmkanals Fisteln besaßen. Die bei der Unters. des aus den Fisteln erhaltenen Chymus befolgte Methode war wie bei dem ersten Vers. Die Resultate des letzteren konnten durch diese Versuchsreihe vollständig bestätigt werden. Die bei der Magenverdauung nachgewiesenen geringen Mengen von

Aminosäuren sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß aus dem Duodenum durch antiperistaltische Bewegungen etwas Inhalt in den Magen gelangt ist. Im übrigen wurden in allen Darmabschnitten Aminosäuren gefunden. Die Biuretrk. war bis zum Coecum herab nachweisbar. Die Verss. sprechen dafür, daß die Eiweißverdauung mindestens in drei Etappen verläuft: im Magen, wobei es nicht zur B. von Aminosäuren kommt, im Duodenum unter dem Einfluß des Pankreassaftes oder wohl richtiger des Pankreas- und des Darmsaftes, dann in den übrigen Darmabschnitten, in welchen die Wrkg. der Darmsaftfermente völlig zur Geltung kommt, und die Verdauung energisch weiter geht. Die Verss. werden mit *Gliadin* wiederholt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 384—90. 20/4. [19/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ. u. St. Petersburg. Path. Lab. des K. Inst. f. exper. Medizin.) RONA.

Emil Abderhalden, Casimir Funk u. E. S. London, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Assimilation des Nahrungseiweißes im tierischen Organismus.* Die Vorstellung, daß die Umwandlung von Nahrungseiweiß in Körpereiweiß nach einem mehr oder weniger weitgehenden Abbau durch Vermittlung des Magendarmkanals zunächst zu den Blut- speziell Plasmaeiweißkörpern vollzogen wird, infolgedessen die Körperzellen eine in engen Grenzen gleichartig zusammengesetzte Nahrung — eben die Serumbestandteile — erhalten, wurde durch frühere Verss. (vgl. ABDERHALDEN u. SAMUELY, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 193; C. **1905**. II. 1461), die eine Unabhängigkeit der Eiweißkörper des Blutes in ihrer Zus. von derjenigen der Nahrungseiweißstoffe dargetan haben, wesentlich gestützt. Dieser Vers. entschied nicht über den speziellen Ort der Eiweißsynthese. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese bereits im Darmgewebe vor sich geht, möglicherweise übernimmt jedoch die Leber diese Aufgabe. Aus diesem Grunde wiederholten Vff. die Verss. an Hunden, deren Leber durch Anlegung einer ECKschen Fistel (bis auf die Art. hepatica) aus dem Kreislauf ausgeschaltet war, und verglichen die Zus. der Eiweißkörper des Plasmas und der Blutkörperchen des Blutes derartig operierter Tiere unter verschiedener Art der Eiweißnahrung. Das eine Tier war vor der Blutentziehung mit Fleisch, das andere mit Eiereiweiß, das dritte mit Gliadin gefüttert. Zur Charakterisierung der Bluteiweißkörper wurde in dem Plasma- und dem Blutkörpercheneiweiß die Menge der Glutaminsäure bestimmt, da der Gehalt an dieser Aminosäure — dessen Best. quantitativ ausgeführt werden kann — die größten Unterschiede in den zu vergleichenden Proteinen aufwies (Eieralbumin 8,0—9,0%, Fleisch 10,5%, Gliadin 36—37%). Bei der chemischen Unters. der betreffenden Blutsorten mußte vorerst die Frage beantwortet werden, ob das Plasma Eiweißabbauprodd. (Albumosen, Peptone, Aminosäuren) enthält, ferner ob der Glutaminsäuregehalt der Bluteiweißkörper Unterschiede aufweist. Was die erste Frage betrifft, zeigen die Vers., daß das vollkommen vom Eiweiß befreite Filtrat (bezüglich der Methode cf. Original) keine Spur von Biuretrk. gab; auch Verbb. mit β-Naphthalinsulfochlorid (bis auf eine geringe Menge eines gegen 240° schm. Prod. bei den mit Eiereiweiß gefütterten Tieren) konnten nicht isoliert werden. Aus diesen Befunden geht hervor, daß im Plasma der Versuchstiere keine nachweisbaren Mengen von Abbauprodd. aus Eiweiß zirkulierten. Die Best. der Glutaminsäure geschah durch Abscheidung derselben als Chlorhydrat. Die Hydrolyse der Proteine erfolgte durch 6-stünd. Kochen mit der 3-fachen Menge HCl (D. 1,19). Die filtrierte salzsaure Lsg. wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand in einem Liter W. gel., durch Schütteln mit Kupferoxydul die Hauptmenge des noch vorhandenen HCl entfernt, aus der filtrierten Lsg. das gel. Cu mit H_2S entfernt, das fast farblose Filtrat stark eingeengt, mit gasförmiger HCl gesättigt, nach wenigen Min. erfolgt die Abscheidung des Glutaminsäurechlorhydrats. Gefunden wurden in den Proteinen des Blutplasmas auf 100 g aschefreies bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes

Eiweiß berechnet beim Fleischhund 14,8 g, beim Eiereiweißhund 14,7 g, beim Gliadinhund 15,5 g, in den Proteinen der Blutkörperchen (bezüglich der experimentellen Daten, cf. Original), beim Fleischhund 14,5 g, für den Eiereiweißhund 14,8 g, für den Gliadinhund 15,9 g. Ein irgendwie in Betracht kommender Unterschied im Glutaminsäuregehalt der Plasmaeiweißkörper wie in dem der Proteine der Blutkörperchen bei der verschiedenen Art der Eiweißnahrung ist also nicht nachweisbar, d. h. ein Einfluß der Zus. des Nahrungseiweißes speziell an Glutaminsäure auf die Zus. der erwähnten Proteine läßt sich nicht konstatieren. Diese auf chemischem Wege gewonnenen Ergebnisse werden durch die Resultate der biologischen Reaktion gestützt. Das Blut gab weder nach Fleisch-, noch nach Eieralbumin-, noch nach Gliadinfütterung eine spezifische Rk. — Höchstwahrscheinlich erfolgt demnach der Aufbau zum körpereigenen Eiweiß aus dem abgebauten Nahrungseiweiß direkt in der Darmwand, da die Leber in den beschriebenen Verss. mit dem allgemeinen Kreislauf nur noch mit der Art. hepatica in Verb. stand. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 269—93. 20/4. [13/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. u. St. Petersburg. Path. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

Emil Abderhalden und **Alfred Schittenhelm**, ***Studien über den Abbau racemischer Aminosäuren im Organismus des Hundes unter verschiedenen Bedingungen.*** Vff. verfolgten zunächst die Frage, ob der Abbau der beiden Komponenten der racemischen Aminosäuren in gleichem Umfange erfolgt, wenn man sie als Racemkörper verfüttert, und wenn sie einzeln verabreicht werden, ferner, in welcher Menge die in der Natur vorkommende optisch-aktive Aminosäure vom normalen Organismus verbrannt wird, und ob unter pathologischen Bedingungen sich Unterschiede gegenüber der Norm nachweisen lassen. Zu diesem Zwecke erhielt ein während des Versuchs stets mit demselben Futter gefütterter Hund (von ca. 5 kg Gewicht) von Zeit zu Zeit größere Mengen von Aminosäuren, und zwar von dl-Alanin, d-Alanin, l-Alanin, β-Alanin, racemisches Leucin, zum Schluß größere Mengen von Thyreoidtabletten, um festzustellen, ob sich Unterschiede in der Verwertung des verfütterten dl-Alanins nachweisen lassen. — Wie die N-Werte des Urins zeigen, wurde in allen Fällen das mit der verfütterten Aminosäure zugeführte Plus an N prompt ausgeschieden, so daß noch am gleichen Tage dessen Hauptmenge zur Ausscheidung gelangte, nur bei β-Alanin erfolgte dies am nächsten Tage, wohl infolge seiner schwereren Verbrennbarkeit. Mit der erhöhten N-Ausscheidung steigt auch der Harnstoffgehalt des Harnes, jedoch nicht völlig parallel, und zwar entspricht der größeren Differenz zwischen Gesamt-N des Harnes und Harnstoff-N eine Ausscheidung von unveränderter Aminosäure. Auch β-Alanin bedingt eine Harnstoffvermehrung, eine Tatsache, die die Annahme einer der Harnstoffbildung voraufgehenden Desamidierung der Aminosäuren stützt. Bei Verfütterung von 10 g *dl-Alanin* konnten 0,7 g β-Naphthalinsulfoalanin (F. 127—128° unkorr.) aus dem Harn gewonnen werden. In 10%ig. alkoh. Lsg. war $[\alpha]_D^{20} = +13,86°$, das isolierte Prod. war demnach l-Alanin. Die andere Komponente, das *d-Alanin*, scheint ziemlich vollständig verbrannt zu sein. — Das verfütterte d-Alanin (10 g) wurde vollständig verbrannt, während vom l-Alanin (5 g, etwa 3 g reinem l-Alanin und 2 g dl-Alanin entsprechend) trotz der geringen Menge nicht alles abgebaut wurde. Aus dem Urin konnte 0,1 g reines β-Naphthalinsulfo-l-alanin (F. gegen 122° unkorr.) isoliert werden. Bei Verfütterung von 10 g dl-Leucin wurden 0,18 g β-Naphthalinsulfoleucin (sintert bei 60°, schm. bei 69° korr.) erhalten. — Verss. mit Thyreoidfütterung gaben kein eindeutiges Resultat; während derselben sank das Körpergewicht des Tieres, ohne daß die N-Ausscheidung wesentlich anstieg. Nach Verfütterung von dl-Alanin wurde etwas mehr Alanin als unter normalen Verhältnissen ausgeschieden. — Die Verss. zeigen deutlich, daß d-Alanin vom Hunde

leichter abgebaut wird als das in den Proteinen nicht vorkommende l-Alanin; letzteres wird zum Teil auch abgebaut, und es scheint gleichgültig zu sein, ob es als solches oder mit d-Alanin, als Racemkörper, verabreicht wird. — Über das in der Arbeit diskutierte Problem der wirklichen Assimilation und dem einfachen Abbau cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 323—33. 20/4. [17/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

Emil Abderhalden und **H. Deetjen**, *Über den Abbau einiger Polypeptide durch die Blutkörperchen des Pferdes.* In Weiterführung früherer Unterss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 466; **48**. 537; **49**. 1. 31; C. **1906** I. 1753; II. 1275. 1445) prüften Vff. das Verhalten der (roten) Blutkörperchen gegen verschiedene Polypeptide. Das Blut (von Pferden) wurde durch Ammoniumoxalat ungerinnbar gemacht, die Blutkörperchen durch Zentrifugieren und Waschen mit physiologischer Kochsalzlsg. vom Plasma vollständig befreit und zu den Verss. die untere Schicht mit nur wenig weißen Blutkörperchen benutzt. Angewendet wurden die Polypeptide *dl-Alanylglycin*, *Glycyl-l-tyrosin*, *dl-Alanylglycylglycin*, *Glycyl-dl-leucin*. Aus den Verss. ging hervor, daß der Blutkörperchenbrei Fermente enthielt, die die erwähnten Polypeptide gespalten haben. Hingegen gelang es nicht, bei parallelen Verss. mit dem zugehörigen Plasma bei den entsprechenden Polypeptiden eine Spaltung nachzuweisen. Bis jetzt ist es in keinem Falle geglückt, eine deutliche Spaltung von Dipeptiden durch Plasma oder Serum herbeizuführen, dagegen ist das Tripeptid *dl-Leucylglycylglycin* von denselben abgebaut worden. An der Hand dieser Verss. wird wohl auch der Nachweis zu führen sein, daß die „proteolytischen", vielleicht auch die „peptolytischen" Fermente (letztere Bezeichnung sei für die die tieferen Abbaustufen der Proteine völlig abbauenden Fermente reserviert) keineswegs einheitlich sind, sondern daß für die verschiedenen Abbaustufen verschiedenartige Fermente zur Wrkg. kommen. Beachtenswert ist, daß die mit CO vergifteten Blutkörperchen dieselbe Wrkg. hatten wie die unveränderten Formelemente. (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 334—41. 20/4. [17/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

W. Falta, F. Grote u. R. Staehelin, *Versuche über den Kraft- u. Stoffwechsel und den zeitlichen Ablauf der Zersetzungen unter dem Einfluß verschiedener Ernährung beim Hund.* Vff. stellten eine Reihe von Verss. an über die spezifisch-dynamische Wirkung einzelner Eiweißkörper im Wärmehaushalt des Organismus. Auch die spezifisch-dynamische Wirkung und der physiologische Nutzeffekt des durch tryptische Verdauung hydrolysierten Eiweißes wurde untersucht u. der Einfluß von Kohlehydraten auf die Eiweißzers. und auf die Wärmewrkg. des Eiweißes studiert. Diese Verss. wurden angestellt mit Pferdefleisch, Casein, Glutencasein, hydrolysiertem Casein und Pferdefleisch und Lävulose. Vff. schließen daraus, daß, wenn eine Verschiedenheit in der spezifisch-dynamischen Wirkung der untersuchten Eiweißkörper existieren sollte, diese nur gering u. unwesentlich sein kann. Ferner folgern Vff., daß die Summe der abiureten Spaltungsprodd. des Caseins annähernd dieselbe spezifisch-dynamische Wirkung ausübt, wie der native Eiweißkörper. Der physiologische Nutzeffekt erwies sich als nicht geringer als der des Fleischeiweißes. Wegen näherer Angaben muß auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 333—85. April. Basel. Medizin. Klinik.) Brahm.

Medizinische Chemie.

L. Spiegel, *Über neuere Lokalanästhetica. Betrachtungen über den Zusammenhang der Wirkung mit der chemischen Konstitution.* Überblick über die chemische Konstitution und die damit verbundene anästhetische Wrkg. bei Cocain, Orthoform, Nirvanin, Stovain, Alypin, Novocain u. Adrenalin. (Chem.-Ztg. **31**. 323—24. 27/3.) Rona.

Carl Voit, *Über die Eiweißzersetzung bei Atemnot.* In Verss. (ausgeführt im Jahre 1889) über die Veränderung des Eiweißumsatzes bei Atemstörungen wurde erstens die N-Ausscheidung eines Hundes, der bei Hunger oder bei gleichbleibender Kost dyspnoisch gemacht worden war, bestimmt, dann an einzelnen Tagen auch die dabei ausgeschiedene CO_2 ermittelt. Die Unterss. ergeben, daß, wie auch in den Verss. von Fraenkel, von Pentzoldt u. Fleischer u. a. gefunden wurde, bei der Dyspnoe der Eiweißumsatz erhöht ist. Die Erhöhung ist beim Hunger absolut und relativ größer als bei Darreichung von Nahrung, u. die Wrkg. der Dyspnoe — insbesondere an den Hungertagen — dauert über den Dyspnoetag hinaus. — Während beim Hunger normal in der Tages- und Nachthälfte die gleiche Quantität N im Harn erscheint, tritt in der Nachthälfte nach der Dyspnoe mehr N auf als in der Tageshälfte, während der Dyspnoe, d. h. der größere Teil des N des während der Dyspnoe in der Tageshälfte mehr zersetzten Eiweißes wird erst in der Nachthälfte ausgeschieden. Die CO_2-Ausscheidung war trotz der heftigen Atemnot wesentlich größer (im Mittel um 28%) als beim normalen Atmen. — Was die Ursache der Steigerung der Eiweißzers. bei der Dyspnoe anlangt, so rührt diese im wesentlichen von der nötigen Anstrengung der Muskeln her, ganz so wie bei der übrigen Muskelarbeit. Die Zerss. sind bei beiden Vorgängen, der Dyspnoe und der Muskelarbeit, die gleichen. Daß bei gewöhnlicher Muskelarbeit u. bei der Dypsnoe beim hungernden fettarmen Tier mehr Eiweiß zers. wird, wie bei Nahrungsaufnahme, rührt von der geringen Menge zur Verfügung stehender N-freier Stoffe beim Hunger her. Die Andauer der Wrkg. der Dyspnoe noch mehrere Tage nach der Dyspnoe findet ihre Ursache darin, daß durch den Verbrauch der N-freien Stoffe bei der Dyspnoe der Eiweißzerfall so lange erhöht bleibt, bis diese Stoffe wieder ersetzt sind, was bei Nahrungsaufnahme rascher geschieht; daher ist die Andauer besonders beim Hunger deutlich. (Ztschr. f. Biologie **49**. 1—36. München. Physiolog. Inst.) Rona.

J. B. Leathes, *Die Ausscheidung von Stickstoff, Kreatinin und Harnsäure bei Fieber.* Vf. schließt aus seinen Verss., daß der gesteigerte Stickstoffstoffwechsel bei Fieber die Ausscheidung von Kreatinin u. Harnsäure und des Gesamt-N vermehrt. Die Steigerung ist für Harnsäure größer als für Kreatinin. (Journ. of Physiol. **35**. 205—14. 25/3.) Brahm.

Frank P. Underhill, *Mitteilung über das Vorkommen von Milchsäure im Harn einer Schwangeren nach heftigem Erbrechen.* Vf. teilt Beobachtungen mit über das V. von Milchsäure im Harn einer Schwangeren, die sich mit früheren Unterss. von Williams decken. Ähnlich wie bei den Verss. von Zweifel (Münch. med. Wchschr. **53**. 297; C. **1906**. I. 1503), der im Harn Eklamptischer die Ausscheidung des NH_3 vermehrt fand, konnte Vf. diese Steigerung der NH_3-Ausscheidung feststellen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 485—87. 7/12. 1906. [Febr. 1907.] Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chem.) Brahm.

Analytische Chemie.

H. Langbein, *Über den Einfluß von wasserstoffhaltigem Sauerstoff bei Heizwertbestimmungen.* Vf. hält GRAEFE (S. 756) gegenüber daran fest, daß die Menge des verbrannten H_2, die von den Verbrennungsbedingungen abhängt, auf jeden Fall bekannt sein muß; die Verwendung H-haltigen Sauerstoffs ist aber ganz unnötig. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 332—33. 13/4. Niederlößnitz-Dresden.) FRANZ.

Ed. Graefe, *Über den Einfluß von wasserstoffhaltigem Sauerstoff bei Heizwertbestimmungen.* Die sachlichen Einwendungen LANGBEINs (vgl. vorst. Ref.) bezüglich der Verbrennung des H sind insofern falsch, als der H als Gas nur teilweise verbrennt, was das Resultat der Unterss. des Vf. war. Eine Berechnung des H nach LANGBEIN ist nicht möglich, da hierzu der Verbrennungswert der zu untersuchenden Substanz bekannt sein müßte. Die Anwendung des H-haltigen O ist natürlich nur ein Notbehelf; unter solchen Umständen ist das Verf. des Vf. allein möglich. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 333. 13/4. Webau.) FRANZ.

Ernst Deussen, *Eine neue quantitative Bestimmung des Fluors und über die Zusammensetzung des Eisenfluorids.* I. Fluorbestimmung (bearbeitet von **H. Kessler**). Die von W. LENZ schon 1879 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 580) benutzte, bisher nicht veröffentlichte Methode besteht darin, daß man die fluorhaltige Substanz gemischt mit reinem CaO in zwei verschieden großen, ineinanderstehenden Pt-Tiegeln, die ganz mit CaO angefüllt werden, bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, dann das überschüssige CaO mit W. und verd. Essigsäure in einem großen Becherglase vorsichtig in Lsg. bringt, das entstandene CaF_2 nach Zusatz von A. ($^1/_{10}$ der Flüssigkeitsmenge) abfiltriert, zur Wägung bringt und behufs Kontrolle in $CaSO_4$ überführt. Bei der Analyse von NaF und NH_4F wurde regelmäßig nur 0,8% F zu wenig gefunden, und es ergab sich, daß dem Fluorammon des Handels, welches oft saures Fluorammon genannt wird, die Formel NH_4F und nicht $NH_4F \cdot FH$ zukommt (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 340; C. **1905**. I. 1209).

II. Zusammensetzung des Eisenfluorids. (Experimenteller Teil bearbeitet von **H. Kessler**.) Während diesem Salz in der Literatur die Formel $Fe_2F_6 \cdot 9H_2O$, sowie $Fe_2F_6 \cdot 6H_2O$ zugeschrieben wird, erhielt Vf. stets das Salz $Fe_2F_6 \cdot 10H_2O$ in Oktaedern, die in dünner Schicht weiß, bezw. farblos, in dickerer Schicht fleischfarben bis rötlich sind u. sich bei 100° teilweise zersetzen. Beim Glühen geht das Salz unter Abgabe von W. u. HF in Fe_2O_3 über, während kleine Mengen unzers. sublimieren. Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei obigen Salzen. Da sich bei der Fluorbest. nach LENZ (s. o.) das neben CaF_2 entstandene Fe_2O_3 mit verd. Essigsäure nicht herauslösen ließ, so wurde letzteres mit reiner HF in Lsg. gebracht u. in einem Guttaperchatrichter vom CaF_2 abfiltriert.

Für die Einw. von HF auf Fe_2O_3 gilt die Gleichung:

$$2Fe_2O_3 + 8HF = FeF_2 \cdot FeF_3 \cdot FeF_3 + FeO + 3H_2O + H_2O_2.$$

Sowohl das H_2O_2 als auch das zweiwertige Fe ließ sich nachweisen, so daß demnach dem in der Literatur beschriebenen Salz $Fe_2F_6 \cdot 9H_2O$ die Formel $Fe_3F_8 \cdot 10H_2O$ zukommt. Da die Ferrirkk. erst nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 oder Essigsäure eintreten, so ist die Verb. sehr wahrscheinlich das Ferrosalz einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure, welcher A. WERNER (Privatmitteilung) die vorläufige Formel $\left[Fe^{III}{(H_2O)_2 \atop F_4}\right]_2[Fe(H_2O)_6]$ zuerteilt. Ersetzt man in Fe_3F_8 das F durch O, so entsteht Fe_3O_4, ein weiterer Beweis für die Verwandtschaft von F u. O. Ferner zeigt

sich an obigem Beispiel wieder (vgl. Z. f. anorg. Ch. **49**. 300; C. **1906**. II. 204), daß die HF gegenüber den übrigen Halogenwasserstoffsäuren (besonders der HCl) eine Sonderstellung einnimmt. Obiges Salz unterscheidet sich durchaus von dem von WEINLAND u. KÖPPEN (Z. f. anorg. Ch. **22**. 266; C. **1900**. I. 96) dargestellten Ferriferrofluorid, $FeF_3 \cdot FeF_2 \cdot 7H_2O$. Bezüglich der in Betracht kommenden Unterscheidungsrkk. sei auf das Original verwiesen. — Manche frühere Unterss. über das Eisenfluorid müssen einer Nachprüfung unterzogen werden. (Monatshefte f. Chemie **28**. 163—72. [10/1.*] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

M. Mayeda, *Zum Nachweis des Tryptophans und des Phenylalanins*. Die Pikrinsäure u. die Pikrolonsäure geben mit dem *Tryptophan* u. dem *Phenylalanin* Verbb., die für die Aufsuchung dieser Körper brauchbar sind. *Triptophanpikrat*, $C_6H_3N_3O_7 \cdot C_{11}H_{12}N_2O_2$, dargestellt durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen in wss. Lsg., scheidet sich in glänzenden, carminroten, zu Büscheln vereinigten Nadeln und Tafeln aus. Im W. im Verhältnis 0,91 : 100 bei Zimmertemperatur löslich; in 100 ccm Ä. löst sich 1 g des Salzes, ll. in A. — Schm. bei 195—196° mit geringer Gasentwicklung. — *Triptophanpikrolonat*, $C_{10}H_8N_4O_5 \cdot C_{11}H_{12}N_2O_2$. Eine konz. wss. Lsg. von Tryptophan wird mit einer alkoh. Lsg. von Pikrolonsäure, die etwas mehr als die äquimolekulare Menge enthält, versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das Salz scheidet sich in Form orangeroter, büschelförmig gruppierter Nadeln aus. Wird aus W. umkrystallisiert. 100 Teile W. lösen 0,384 Teile bei Zimmertemperatur. Ll. in A., weniger l. in Ä. Bei 202° Farbenveränderung, bei 203—204° schm. unter Gasentw. — *Phenylalaninpikrat*, $C_6H_3N_3O_7 \cdot (C_9H_{11}NO_2)_2$, krystallisiert beim Zusatz von Pikrinsäure zu einer wss. Lsg. von Phenylalanin in Nadeln von schwefelgelber Farbe. Im W. bei Zimmertemperatur im Verhältnis 2,55 : 100 l. — 100 Teile A. lösen 1,3 Teile; Ä. löst es weniger. F. bei frisch dargestelltem Salz 173° (bei 170° Bräunung), nach 3 Wochen bei 161° (Bräunung bei 155°). — *Phenylalaninpikrolonat*, $C_{10}H_8N_4O_5 \cdot C_9H_{11}NO_2$. Durch Vereinigung äquimolekularer Mengen der Bestandteile in wss. Lsg.; gelbe viereckige Blättchen oder Prismen. Im W. bei Zimmertemperatur im Verhältnis 0,19 : 100, im A. 0,309 : 100 l., swl. in Ä. F. des frisch dargestellten Salzes 238° ohne Gasentw. (bei 190° allmählich Farbenveränderung, bei 220° Bräunung), nach 3 Wochen F. 228° (bei 210° Bräunung). (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 261—63. 20/4. [12/3.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Paul Lehmann und **Hermann Stadlinger**, *Polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig*. In längeren, durch zahlreiche Beispiele belegten Auseinandersetzungen, welche im Original nachzulesen, weisen Vff. nach, daß die von HAENLE in seiner „Chemie des Honigs“ aufgestellten Stärkesirup- und Saccharoseformeln von falschen Voraussetzungen ausgehen und infolgedessen geeignet sind, bei ihrer Anwendung vollständige Trugschlüsse herbeizuführen. — Die Best. der Saccharose läßt sich ebenso genau wie auf gewichtsanalytischem Wege durch Polarisation mittels der Inversionsmethode ausführen; hierfür stellen Vff. folgende Formeln auf: der Saccharosegehalt in % y ist in 10%ig. Honiglsgg. $y = 5{,}725 \cdot \Delta$, worin Δ die Drehungsdifferenz $D - D_t$ vor und nach der Inversion im 200 mm-Rohr für Winkelgrade bezeichnet, welche im Halbschattenapp. von SCHMIDT-HAENSCH bei 20° abgelesen sind; in Honiglsgg. beliebiger Konzentration ist $y = [\alpha]\Delta \cdot 1{,}1448$, worin $[\alpha]\Delta$ die spez. Drehung einer Lsg. von 100 g Honig in 100 ccm Fl. im 100 mm-Rohr vor und nach der Inversion bezeichnet. Für derartige Bestst. benutzen Vff. $33\frac{1}{3}$%ige Honiglsgg, (1 Honig + 2 W.), wägen davon in je ein bei 20° geeichtes 50 ccm Kölbchen 37,5 g ab und füllen das eine Kölbchen nach längerem Stehen und Zugeben von Tonerdehydrat zur Marke auf. Der Inhalt des zweiten wird

invertiert, neutralisiert, ebenfalls mit Tonerdehydrat versetzt und zur Marke aufgefüllt. Beide Fl. sind nach dem Filtrieren bei 20° im 200 mm-Rohr zu polarisieren. Durch Verdopplung der abgelesenen Werte, Berechnung von Δ u. Multiplikation mit 1,4448 erhält man die in 100 g Honig enthaltenen Saccharosemengen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 397—419. 1/4. Erlangen.) DITTRICH.

Technische Chemie.

K. Thumm und **A. Schiele**, *Die Sterilisierung und Filterung von Trinkwasser durch das Ferrochlorverfahren Duyk, System Howatson.* Das Chlorperoxyd, ClO_2, welches man in Holland zur Sterilisierung des Oberflächenwassers anwendet, hat verschiedene Nachteile. An manchen Orten Hollands geht man deshalb zum Ferrochlorverf. über (Ann. Chim. analyt. appl. 8. 13; C. **1903**. I. 1160). Unter System HOWATSON ist ein sogenanntes mechanisches Filter (Schnellfilter) zu verstehen, das zur Gruppe der sogenannten amerikanischen Wasserfilter (z. B. Jewellfilter) gehört. Vff. kritisieren die Anlagen in Middelkerke im einzelnen (über die Wirksamkeit des Ferrochlorverfahrens gegenüber pathogenen Bakterien vgl. HETSCH, Festschrift für v. LEUTHOLD **1**; C. **1906**. I. 1671) und kommen hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeit dieses Verf. zu dem Schlusse, daß unter Beachtung einiger näher erläuterter Bedingungen und bei einer ständigen wissenschaftlichen Überwachung Bedenken dagegen nicht zu erheben seien. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 1—19. Berlin.) PROSKAUER.

C. Steuernagel und **H. Grosse-Bohle**, *Untersuchungen über den Einfluß der Niederschläge und der Abwässer auf die Zusammensetzung des Rheinwassers bei Köln.* Die Menge der suspendierten Stoffe ist unter allen Bestandteilen des Rheinwassers den größten Schwankungen unterworfen; sie nimmt mit dem Ansteigen des Wasserstandes zu, und zwar um so stärker, je rascher der Strom steigt. Heftige Ndd. bewirken eine besonders starke Zunahme der suspendierten Stoffe, auch wenn erstere nur eine geringe Ausdehnung haben und daher den Wasserstand nur mäßig erhöhen. Die suspendierten organischen Stoffe nehmen durchweg in demselben Verhältnisse zu und ab wie die gesamten ungelösten Stoffe. Der Abdampfrückstand (des filtrierten W.) und die Oxydierbarkeit zeigen sehr geringe Schwankungen; letztere ist im Winter durchweg größer als im Sommer. NH_3 ist im Rheinwasser nur in sehr geringen Mengen vorhanden, N_2O_3 fehlt; N_2O_5 ist anwesend (1,3—4,7 mg im l), die Menge der letzteren ist nahezu unabhängig vom Wasserstande, dagegen im Winter größer als im Sommer. Der Chlorgehalt hält sich in mäßigen Grenzen, er ist, wie der Abdampfrückstand, bei sehr niedrigen Wasserständen am größten, u. im Winter größer als im Sommer. Das Rheinwasser ist mit O stets annähernd gesättigt, im Sommer nicht selten übersättigt; die O-Zehrung ist sehr gering. Die Bakterienzahl ist bei höherem Wasserstande meist bedeutend höher als bei niedrigem.

Das Kölner Kanalwasser übt auf die chemische Zus. des Rheinwassers keinen merklichen Einfluß aus; es läßt sich nach 4 km langem Laufe höchstens andeutungsweise durch eine minimale Erhöhung einzelner Bestandteile oder der Sauerstoffzehrung erkennen. Die Bakterienzahl wird dagegen durch das Abwasser deutlich vermehrt; jedoch sind die natürlichen Schwankungen der Keimzahl des Rheinwassers vielfach größer. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 58—98.) PROSKAUER.

H. von Jüptner, *Das Kleingefüge des Stahls.* Vf. bespricht in seinem auf der Härteausstellung 1906 gehaltenen Vortrag die Zustandsänderungen der Legg.

vom physikalisch-chemischen Standpunkt im allgemeinen, geht dann auf die Eisenkohlenstofflegg. über und erläutert an Hand von Kleingefügephotogrammen die je nach den Bedingungen entstehenden Verbb. und ihre Beziehungen zu den bei der Härtung möglichen Erscheinungen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 161—64. 30/3. u. 177—80. 6/4. 1907. [18/6.* 1906].) Meusser.

A. Klein, *Cellulosefabrikation*. Bericht über Fortschritte 1905/1906. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 610—13. 12/4. 1907. [22/11.* 1906.] Lipto-Rosenberg.) Bloch.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe in bezug auf ihre Anwendung in der Färberei*. Fortsetzung von C. **1906**. II. 1786. Am Schluß sind die Rkk. einer Reihe von Farbstoffen tabellarisch zusammengestellt. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 172—79. März.) Bloch.

Marcel Guedras, *Untersuchungen über die Chemie der Firnisse*. Als Ersatz für Leinöl ist das *Holzöl* vorgeschlagen worden, doch weist Vf. darauf hin, daß es in seinen Konstanten durchaus nicht den Eigenschaften eines trocknenden Öles entspricht. So fand Vf. die Jodzahl von Holzöl zu 69,57, Koettstorfersche Zahl zu 40,3. Beim Erhitzen wird das Holzöl bei 210° braun, fängt bei 225° an zu sieden, wobei das Thermometer auf 280—310° steigt, u. bei 320° verkohlt es. Vf. hat weiter die gewöhnlichen Sikkative auf Holzöl wirken lassen, doch kann dieses Öl höchstens sehr guten Leinölen bei der Firnisbereitung zugesetzt werden. Schließlich verbreitet sich Vf. über die Natur der Sikkative und des Trockenprozesses. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 93—100. 10/3.) Roth-Cöthen.

W. Massot, *Faser- und Spinnstoffe*. Bericht über Fortschritte im Jahr 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 437—44. 15/3.; 484—90. 22/3. [22/1.].) Bloch.

Foix, *Theorie der Strahlung von Glühstrümpfen*. Auf Grund der Ergebnisse von Rubens (Ann. der Physik [4] **18**. 725; C. **1906**. I. 309) kommt der Vf. theoretisch zu dem Schluß, daß man durch Verdünnung des luminescierenden Cers wie durch Verringerung der Dicke der strahlenden Schicht in gleicher Weise das Leuchtvermögen eines glühenden Auerstrumpfes vergrößern kann. Dies wird durch das Experiment bestätigt. Der Gehalt an Thoriumoxyd ist theoretisch nutzlos; es dient nur als Träger und Verdünnungsmittel für das Ceroxyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 685—87. [25/3.*].) Sackur.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 182216 vom 6/7. 1902. [5/3. 1907].

Robert Evers, Förde bei Grevenbrück in W., *Verfahren und Anlage zum Denitrieren*. Zum *Denitrieren* werden in üblicher Weise *Reaktionstürme* benutzt, die aber nicht vollständig mit Füllkörpern ausgesetzt, sondern durch zwischengelegte, durchbrochene Böden in Kammern geteilt sind, die abwechselnd mit Füllkörpern ausgesetzt oder hohl sind, in welch letzteren Mischapp. nach Pat. 145743 angeordnet sind. Das zur Rk. erforderliche Gemisch von atmosphärischer Luft und Dampf wird in möglichst hoch erhitztem Zustande in die Kammern eingeführt. Die von oben durchfließende, zu denitrierende S. wird durch die Füllkörper verteilt, fällt durch den durchlochten Boden der Kammer in die zweite darunterliegende,

wo sie durch den Mischapp. mit den von unten aufsteigenden Gasen und dem Gemisch aus Dampf und Luft in innige Berührung gebracht wird. Die denitrierte S. fließt aus dem Turm ab und wird in einem Behälter entsprechend gekühlt.

Kl. 12i. Nr. 182246 vom 22/6. 1906. [7/3. 1907].

Julius Fleischer, Orsova, Ungarn, *Verfahren zur Regenerierung von Abfallschwefelsäure verschiedener Herkunft.* Das Verfahren hat den Zweck, die in der chemischen Industrie, besonders aber die in der *Petrol-*, *Mineralöl- und Paraffinfabrikation* sich ergebende, durch teerige und harzige Beimengungen verunreinigte *Abfallsäure* durch eine einfache und billige Reinigungsmethode zu regenerieren. Die Abfallsäure der Mineralölindustrie, die im Raffinationsprozeß zur Verwendung kommt, wird nachweislich nur zu 20% ausgenutzt, während die übrigen 80% durch Teer und Harz verunreinigt unbenutzt abgeben. Die Herstellung einer brauchbaren S. aus diesem der Industrie so lästigen Abfallprod. wird nun ermöglicht durch Anwendung *poröser Tongefäße*, die mit der Abfallsäure beschickt und in W. gestellt werden; dabei diffundiert reine Schwefelsäure ins W., während der Säuregehalt der teerigen Verunreinigungen abnimmt. Zur Herst. schwefelsaurer Verbb. läßt man die Säure statt in W. in irgend eine basische Lsg. diffundieren.

Kl. 12i. Nr. 182297 vom 3/10. 1902. [7/3. 1907].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur.* Es wurde beobachtet, daß bei der Erhitzung eines Gemisches von Luft und Wasserdampf oder eines solchen von Luft und Knallgas auf sehr hohe Temperatur wesentliche, eine technische Gewinnung von Salpetersäure gestattende Mengen Stickstoffdioxyd neben Wasserstoff, überschüssigem Stickstoff, Sauerstoff und nicht dissoziiertem W. entstehen. Läßt man ein solches Gemisch sich wieder abkühlen, so reduziert indessen der vorhandene Wasserstoff das gebildete Stickstoffdioxyd wieder zu Stickstoff unter B. von W., so daß als Endprod. wieder das ursprüngliche Gemisch erhalten wird. Um dies zu verhindern, wird nun der in dem hoch erhitzten Gemisch enthaltene Wasserstoff noch vor der Abkühlung des Gemisches unschädlich gemacht, indem er aus dem erhitzten Gemisch durch Diffusion entfernt wird. Die B. von Stickstoffdioxyd ist dadurch zu erklären, daß bei der Dissoziation des W. hoch erhitzter Sauerstoff in statu nascendi vorhanden ist, dessen Oxydationsfähigkeit in diesem Zustande groß genug ist, den Stickstoff zu Stickstoffdioxyd zu oxydieren, welches, im Gegensatz zu W., auch bei sehr hoher Temperatur beständig ist.

Das Verf. wird z. B. wie folgt ausgeführt: Ein hoch erhitztes Gemisch von Luft und Wasserdampf oder Luft und Knallgas wird durch ein auf Weißglut erhitztes, dünnwandiges poröses Rohr aus Porzellan geleitet. Der durch die Dissoziation des W. frei werdende Wasserstoff entweicht durch die Poren des weißglühenden Rohres, während das nicht dissoziierte W., das Stickstoffdioxyd und der event. Überschuß an Stickstoff und Sauerstoff, welche wegen der verhältnismäßig bedeutenden Größe ihrer Moleküle die feinen Poren des Rohres nicht zu durchdringen vermögen, am Ende des Rohres als rotbrauner Dampf austreten. Aus diesem Gemisch wird das Stickstoffdioxyd in bekannter Weise gewonnen und gegebenenfalls zu Salpetersäure weiter verarbeitet. Die Rohre, bezw. das durch diese hindurchtretende Gasgemisch müssen auf mindestens 1300° erhitzt werden. Wird die Temperatur höher gesteigert, so wächst die Ausbeute beträchtlich, um bei etwa 1600° die berechneten Mengen zu ergeben. Die Diffusion des Wasserstoffs durch die Wandungen des porösen Rohres kann durch Anwendung geeigneter Mittel,

z. B. durch Überdruck in dem Rohr, durch Erzeugung eines Vakuums um dieses herum beschleunigt werden.

Kl. 12i. Nr. 182298 vom 17/1. 1906. [11/3. 1907].

Bruno Rinck, Wansleben a. See, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Brom und Jod aus Abwässern.* Das Verf. bezweckt bei der elektrolytischen Gewinnung von Brom und Jod aus Endlaugen die elektrolytisch abgeschiedenen Halogene in den an Brom, bezw. an Jod armen Laugen so zu konzentrieren, daß die Reingewinnung daraus in leichter Weise bewerkstelligt werden kann, u. besteht im wesentlichen darin, daß die betreffenden halogenhaltigen Ablaugen, zweckmäßig in einem aus Steingut gefertigten Behälter, der Einw. eines elektrischen Stromes unterworfen u. hierbei an einer aus konz. Halogensalzlsgg., z. B. aus konz. Soole, bestehenden Anodenlsg. vorübergeführt werden. Der Anodenraum des Bades wird mit starker Halogensalzlsg. gefüllt und enthält als Anode eine Kohlenplatte. Der große Kathodenraum, durch den in langsamem Strome die zu verarbeitende Ausgangslauge hindurchfließt, ist von dem Anodenraum zweckmäßig durch ein ausgespanntes Asbesttuch getrennt und enthält die Metallkathode, zu der zweckmäßig Eisenelektroden gewählt werden. Als Spannung genügt eine solche von etwa 3 Volt. Ein Diaphragma kann event. in Wegfall kommen, da die Trennung der Anoden- u. Kathodenlauge mit Hilfe der spez. Gewichte dieser beiden Laugen leicht möglich ist. Die stark konz. Anodenlauge (die Halogensalzlsg.) ist so viel schwerer als die Ausgangslauge, daß eine dauernde Trennung der Laugen zu erzielen ist, wenn man dafür sorgt, daß die Kathodenlaugenschicht dick genug ist, und diese Lauge langsam genug strömt. Unter diesen Umständen streicht die dünnere Kathodenlauge über der Anodenlauge hinweg, ohne diese aufzurühren. Bei richtiger Badspannung wandern die Bromionen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nach der Anode und kommen dort in der starken Halogensalzlsg. zur Entladung. Diese besitzt ein außerordentlich hohes Lösungsvermögen für das Halogen und nimmt das sich fortgesetzt bildende Brom oder Jod auf, das sich beispielsweise bei Brom bis zu einem Gehalte von 30% und darüber anreichert, ohne daß eine Rückbildung zu Bromsalzen oder Bromwasserstoffsäuren stattfindet. Die mit Brom genügend gesättigte Anodenlauge wird periodisch abgelassen und kann alsdann direkt auf einem Wasserbade abgetrieben und wie gewöhnlich in Tonschlangen kondensiert werden. Die an der Kathode in dieser oder jener Form auftretende Base, an die das Halogen gebunden war, geht mit der fortgesetzt fließenden Kathodenlauge weiter und kann eventuell gewonnen werden.

Kl. 12k. Nr. 180925 vom 8/4. 1906. [26/1. 1907].

Wilhelm Siepermann, Freiburg i. B., *Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässeriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen.* Reine wss. Lsgg. von *cyansauren Alkalien* sind bekanntlich gegen die Wrkg. auch schon mäßiger Wärmegrade sehr empfindlich und zersetzen sich leicht, und zwar mit progressiver Schnelligkeit. Diese Zersetzung wird nun durch Zusatz einer geringen Menge *Ätzalkali* fast vollständig aufgehoben, so daß z. B. die fraglichen Lsgg. nach Zusatz eines Ätzalkalis ohne wesentliche Zers. auf dem Wasserbade eingedampft werden können.

Kl. 12k. Nr. 181508 vom 17/1. 1906. [16/2. 1907].

Chemische Fabrik „Schlempe", G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe.* Bei dem Verf. der Gewinnung von Cyan aus Schlempe gemäß Patenten 86913 u. 113530 (vgl. C. **1900**. II. 702) entstehen große Mengen *stickstoffhaltigen Teers*, welcher nun auch nach genanntem

Verf. auf Cyan verarbeitet werden soll. Dazu kann man den Teer unter Luftzufuhr zur teilweisen Verbrennung bringen und die so sich bildenden Schwelgase durch Führung durch ein hoch erhitztes Rohr oder in sonst einer Weise derart hoch erhitzen, daß der in diesen Gasen enthaltene Stickstoff in gleicher Weise wie die Schlempegase nach den bekannten Verf. in Cyan übergeführt wird. Oder man bringt den Teer unter Luftabschluß zur Dest. und bringt die Destillationsprodukte mit Wassergas in Verb. derart, daß man die Teerdestillate an Stelle der Carburieröle in den Carburator der Wassergasanlage einfließen läßt, wobei eine Verdampfung und Vergasung der Öle eintritt und die Cyanisierung sodann erfolgt, wenn diese Dämpfe und Gase zusammen mit dem Wassergas den hocherhitzten Überhitzer passieren. An Stelle der Destillate kann man auch den Teer selbst in den Carburator einfließen lassen.

Kl. 12k. Nr. 181657 vom 25/12. 1904. [21/2. 1907].

Karl Kaiser, Berlin, *Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen.* Wird *Calciumnitrid* in einem Strom von Wasserstoff, eventuell unter erhöhtem Druck, erhitzt, so verbindet sich, wie bereits bekannt, der Wasserstoff mit dem Stickstoff des Nitrids, und es entsteht *Ammoniak.* Das Calciumnitrid wird zu Calcium reduziert und bei einem Überschuß von Wasserstoff in *Calciumhydrür* übergeführt. Leitet man jetzt unter Erhitzen *Stickstoff* über das Calcium, bezw. das Calciumhydrür, so bildet sich wiederum Calciumnitrid. Das Calciumhydrür gibt seinen Wasserstoff an den Stickstoff ab, es entsteht *Ammoniak.* Im Überschuß von Stickstoff verbindet sich natürlich das aus der Zers. des Hydrürs übrig bleibende Calcium mit Stickstoff zu Calciumnitrid. So läßt sich, indem man Calcium erhitzt und abwechselnd einen Stickstoffstrom und einen Wasserstoffstrom darüber hinleitet, in ununterbrochenem Strom Ammoniak gewinnen. Die Temperatur ist so zu halten, daß eine Rückzersetzung des gebildeten Ammoniaks nicht eintritt; da die Rk. schon beim Erhitzen auf über 150° stattfindet, wird man nicht höher als nötig erhitzen. Das Verf. verläuft am günstigsten bei Temperaturen zwischen 200 und 400°.

Kl. 12o. Nr. 183185 vom 3/4. 1904. [9/4. 1907].

K. A. Lingner, Dresden, *Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaivabalsam.* Das Verf. zur Herst. fester Kondensationsprodd. aus Copaivabalsam ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Formaldehyd* auf *Copaivabalsam* oder die aus dem Balsam gewonnenen *Harze* bei Ggw. von Kondensationsmitteln einwirken läßt. Das in dem Balsam enthaltene äth. Öl wird entweder durch organische Lösungsmittel oder durch Wasserdampf aus dem Reaktionsprod. entfernt. Das Verf. bezweckt, die in dem Copaivabalsam vorhandenen äth. Öle, die zwar seine antiseptische Wrkg. bedingen, aber erfahrungsgemäß häufig Reizerscheinungen hervorrufen, zu entfernen und aus dem Copaivabalsam, namentlich aus den in ihm enthaltenen Harzen Verbb. zu erhalten, welche antiseptisch wirken, aber die Unannehmlichkeiten des Copaivabalsams nicht besitzen. Das Prod. ist ein lockeres, krümeliges Pulver von hellbrauner Farbe ohne Geruch und Geschmack, l. in hochprozentigem A., Aceton, Bzl., Chlf., Amylalkohol, Eg. und Ölsäure, desgleichen in verd. Lsgg. von kaustischen und kohlensauren Alkalien; unl. in W., verd. A., Ä., Benzin, PAe., Glycerin, Mineralsäuren, konz. Lsgg. kaustischer und kohlensaurer Alkalien, fetten u. äth. Ölen. Beim Erwärmen für sich oder mit Laugen, bezw. Säuren wird das Präparat zersetzt und Formaldehyd abgespalten.

Schlufs der Redaktion: den 6. Mai 1907.

Cambi, L. 1531.
Chemische Fabrik „Schlempe" 1559.
Clusa, R. 1537.
Cohnheim, O. 1548.
Cross, C. F. 1537.
Deetjen, H. 1552.
Deussen, E. 1554.
Dominici, F. 1530.
Dover, M. L. 1541.
Emmerling, O. 1546.
Evers, R. 1557.
Falta, W. 1552.
Fischer, E. 1534.
Flaschner, O. 1527.
Fleischer, J. 1558.
Foix 1557.
Franck, J. 1525.
Frazer, J. C. W. 1536.
Funk, C. 1550.
Gehrcke, E. 1525.
Graefe, E. 1554.
Grosse-Bohle, H. 1556.
Grote, F. 1552.
Grunmach, L. 1525.
Guedras, M. 1557.
Harries, C. 1544. 1545.
v. Hasslinger, R. 1524.
Higley, L. A. 1532.
von Jüptner, H. 1556.
Kaiser, K. 1560.
Kessler, H. 1554.
Klein, A. 1557.
Koelker, A. H. 1548.
Kohler, E. P. 1538.
Konowalow, D. 1521.
Koritschoner, F. 1542.
Langbein, H. 1554.
Langheld, K. 1544. 1545.
Leathes, J. B. 1553.
Lehmann, P. 1555.
Lingner, R. A. 1560.
Ljungdahl, M. 1549.
London, E. S. 1549. 1550.
Lovelace, B. F. 1536.
Marchetti, G. 1542.
Massot, W. 1557.
Mayeda, M. 1555.
Menschutkin, B. 1534.
Meyer, R. 1526.
Morse, H. N. 1536.
Oddo, B. 1543.
Pohl, R. 1525.
Přibram, H. 1547.
Reichenheim, O. 1525.
Reverdin, F. 1557.
Rinck, B. 1559.
Sasaki, K. 1547.
Sasaki, T. 1547.
Savarè, M. 1548.
Schenck, R. 1531.
Schiele, A. 1556.
Schittenhelm, A. 1551.
Schmidt-Nielsen, S. 1543. 1547.
Siepermann, W. 1559.
Smirnow, W. 1522.
Spiegel, L. 1553.
Stadlinger, H. 1555.
Staehelin, R. 1552.
Stark, J. 1526.
Steuernagel, C. 1556.
Thumm, K. 1556.
Underhill, F. P. 1553.
Van Laar, J. J. 1523.
Voit, C. 1553.
Volpino, A. 1529.
Weidert, F. 1525.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke 1558.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

10. Mai 1907.

12 i. J 9296. **Kaliumsuperoxyd**, Verfahren zur Herstellung von reinem — oder eines an Kaliumsuperoxyd reichen Gemisches. Dr. George François Jaubert, Paris. 3/8. 1905.

12 i. N. 8375. **Schwefelsäure**, Verfahren und Einrichtung zur Erhöhung der Wirkung des Gloverturmes bei der Herstellung von — nach dem Bleikammerverfahren. Olga Niedenführ, geb. Chotko, Halensee bei Berlin. 3/4. 1906.

12 k. B. 44941. **Eisencyanverbindungen**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Gasreinigungs- oder anderen ferrocyanhaltigen Massen. Theodor Bellowitsch, Wien. 18/12. 1906.

12 l. S. 23548. **Ätzalkali**, Einrichtung zur Erzeugung von — durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid unter Benutzung einer Bleikathode. Cornelio Leone Sagui, Saloniki, Türkei. 22/10. 1906.

12 q. A. 13819. **Arylsulfosäureester der 1.2- und 2.1-Aminonaphtholsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 15/7. 1905.

18 b. F. 20285. **Roheisen**, Verfahren zum Feinen oder Frischen von flüssigem — mittels flüssiger Oxydationsmittel (geschmolzenes Eisenerz, geschmolzener Hammerschlag o. dgl.). Alexander Faddeeff u. Hermann Katterfeld, Jekaterinburg, Rußl. 5/6. 1905.

21 f. P. 18528. **Glühfäden**, Verfahren zur Herstellung von — aus fein gepulverten, schwer schmelzbaren Metallen oder Mischungen von Metallen und Metalloxyden. Gustav Adolph Wedekind u. Rudolf Pörscke, Hamburg. 23/5. 1906.

22 a. F. 22831. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blauroten —; Zus. z. Anm. F. 21688. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/4. 1906.

22 b. B. 44469. **Farbstoffe der Triphenylmethanreihe**, Verfahren zur Darstellung von grünen —; Zus. z. Anm. B. 43866. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/10. 1906.

22 e. G. 24252. **Tri- und Tetra-Bromderivate des Indigos.** Verfahren zur Darstellung von —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 26/1. 1907.

38 h. Sch. 26318. **Chlormagnesiumlaugen**, Verfahren zum Konservieren von Holz mit — bzw. Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation. Schliemann & Co., Hannover-Linden. 27/9. 1906.

40 c. E. 11552. **Metalle**, Elektrischer Ofen zur Gewinnung von —, bei dem die abziehenden Gase und Metalldämpfe eine Koksschicht durchstreichen müssen. Arthur Edelmann, Charlottenburg. 6/3. 1906.

Klasse:

42 l. St. 10385. **Gasgemische**, Vorrichtung zur Bestimmung von Bestandteilen von — durch Absorption in einer Flüssigkeit. Ströhlein & Co., Düsseldorf. 7/7. 1906.

53 f. R. 23477. **Kakao**, Verfahren zur Herstellung von eiweißreichem, geschmacklich nicht verändertem —; Zus. z. Pat. 182747. Riquet & Co., Akt.-Ges., Gautzsch-Leipzig. 25/10. 1906.

53 f. R. 23717. **Schokolade bezw. Kakao**, Verfahren zur Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter —; Zus. z. Pat. 182747. Riquet & Co., Akt.-Ges., Gautzsch-Leipzig. 10/12. 1906.

13. Mai 1907.

12 i. N. 7795. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Darstellung von — nach dem Kammerprinzip unter Verwendung von gegebenenfalls mit Füllkörpern oder anderen Widerständen ausgesetzten rohrähnlichen Reaktionsräumen. Olga Niedenführ, geb. Chotko, Halensee b. Berlin. 13/4. 1905.

12 l. S. 23066. **Ätzkali**, Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem —. Salzbergwerk Neustaßfurt & Teilnehmer, Zscherndorf bei Bitterfeld. 16/7. 1906.

12 n. J. 8516. **Metalloxyde**, Verfahren zur Herstellung von —. Hermann Jaeger u. Wilhelm Lohmann, Kalk a. Rh. 7/7. 1905.

12 o. U. 2762. **Natriumsalze aromatischer Sulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung der — neben schwefliger Säure oder Kohlensäure und Natriumsulfat aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen. Dr. P. W. Uhlmann, Reval, Rußl. 6/11. 1905.

23 e. K. 32734. **Kalkseife**, Verfahren zur Umsetzung von — in Natron- oder Kaliseife. Peter Krebitz, München. 28/8. 1906.

29 b. D. 17282. **Kunstseide**, Verfahren zur Herstellung von — aus Lösungen von wasserhaltigem Pyroxylin. Jules Douge, Besançon. 7/9. 1901.

53 f. R. 22587. **Zuckermasse**, Verfahren zum Herstellen von alkoholhaltiger —. Carl Riebe, Dresden. 9/1. 1906.

57 b. K. 29970. **Dreifarbenraster**, Verfahren zur Herstellung von — für die Farbenphotographie; Zus. z. Pat. 167232. Deutsche Raster-Gesellschaft m. b. H., Steglitz. 17/7. 1905.

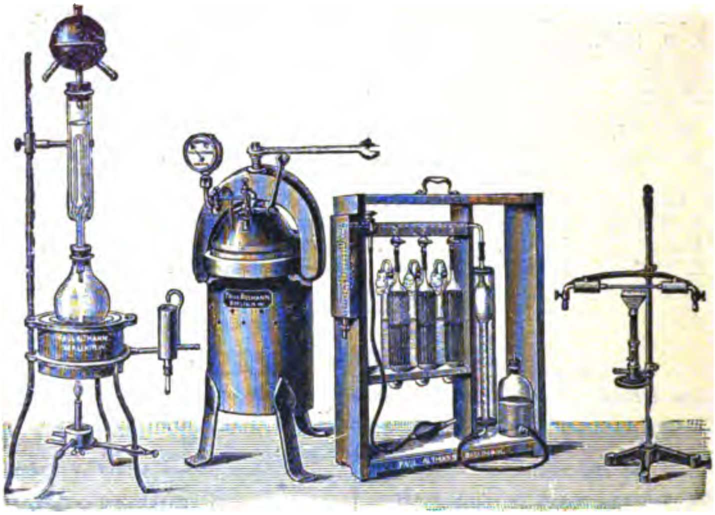
78 c. C. 15098. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Erhöhung der Sprengkraft von —. Dr. Conrad Claeßen, Berlin. 12/11. 1906.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

„Chemisches Zentralblatt“

komplette Serien sowie einzelne Bände **sucht stets zu kaufen**

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Offerten über größere und kleinere Bibliotheken sowie einzelne Bücher stets willkommen. Anfragen werden prompt beantwortet. [159]

Spezialhaus

am Wiener Platz, seit 1864 bestehend, bei Ärzten, Apothekern, Drogisten und in Spitälern bestens eingeführt, mit ständigen Provinzagenten u. Reisenden, sucht noch

Vertretung

einer nur leistungsfäh. einschläg. Fabrik. Erste Ref. sowie genügende Fonds stehen zur Verfüg. Gefl. Zuschr. erb. unter **„Chem.-Pharm.-Techn. Agentur u. Vertrieb 62391“** a. d. Ann.-Exp. **M. Dukes Nachf.**, **Wien I**, Wollzeile 9. [183]

[154]

Ein bei **Apothekern, Drogerien u. Parfümeuren** besteingeführter, gutsituierter, tüchtiger, agiler **junger Agent** mit prima **Referenzen** in Budapest, Repräsentant größerer ausländ. Firmen, sucht noch einige gute

Vertretungen

leistungsfähiger Fabrikanten. Gefl. Antr. sub. **„Chemikalien 13519“** an die Ann.-Exped. Budapest, Andrássystr. 7. [182]

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit

und andere **Bergprodukte** in **jeder Körnung und Mahlung empfehlen**

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,

Arnstadt i. Th. [134]

Hierzu eine Beilage des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 22.
S. 1561—1608.

1907. Bd. I.
29. Mai.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Gallenkamp (W.), App. zur Erzeug. von Bogenspektren 1561.
Teclu (N.), Vorlesungsapparate 1561.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Pellat (H.), Konstit. des Atoms und das Coulombsche Gesetz 1562.
Tommasina (Th.), Konstit. des Atoms 1562.
Barlow (W.) u. Pope (W. J.), Theorie der Valenz 1563.
Glaser (H.), Innere Reibung zäher u. plastischfester Körper; Poiseuillesches Gesetz 1563.
Block (W.), Stromlieferndes Daniellelement 1563.
Bose (E.), Calorimetr. Studien 1564.
Henning (F.), Ausdehnung fester Körper bei tiefen Temperaturen 1564.

Anorganische Chemie.

Henning (F.), Sättigungsdruck des Wasserdampfes 1565.
Blanc (A.), Einw. eines magnet. Feldes auf bewegte ionisierte Luft 1565.
Gartenmeister (R.), Gefährl. Kaliumchlorat 1565.
Couleru (M.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Landolt (H.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Marquart (L. C.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Wedekind (E.) u. Fetzer (K.), Ferromagnet. Verbb. von Mn mit B, Sb u. P 1566.
Righi (A.), Umwandl. der Atome v. radioaktiven Stoffen 1567.
Bädeker (K.), Elektr. Leitfäh. und thermoelektr. Kraft v. Schwermetallverbb. 1567.

Organische Chemie.

Dunstan (A. E.) und Thole (F. B.), Molekularzustand von Fll. 1568.
Freundler (P.), Halogenderivate des Acetaldehyds; Butyrchloral 1568.
Bacon (R. F.) u. Freer (P. C.), Einw. von Na auf Aceton 1568.
Spiegel (L.) und Spiegel (P.), Stickstoffhaltige Derivate der Trichloressigsäure 1569.
v. Hardt-Stremayr (E. R.), Acetylderivate

der Cellobiose 1570. — Acetylierung von Oxycellulosen 1571.
Hofmann (K. A.), Eisencyanverbb. 1571.
Euler (H.), Pseudosäuren 1572.
Hewitt (J. Th.) und Winmill (Th. F.), Assoziation von fl. Phenolen 1573.
Freundler (P.), Umwandl. der o-carboxylierten Azokörper in Oxyindazole 1574. — Azosäuren 1574.
Freundler (P.) u. de Laborderie, Benzolazo-o-benzaldehyd und Oxyphenylindazol 1575.
Diels (O.) u. Stein (H.), Trisbenzoylcyanid 1575.
Tiffeneau, Methovinylbenzol und Homologe 1577.
Barrett (E.) u. Lapworth (A.), Reaktionsgeschwind. zwischen Brom und ungesätt. Säuren 1580.
Auwers (K.) u. Roth (W. A.), Alkylidendihydrobenzolderivate 1580.
Auwers (K.) und Hessenland (M.), Alkylidendihydrobenzolderivate 1582.
Auwers (K.) u. Köckritz (A.), Alkylidendihydrobenzolderivate aus as-m-Xylenol, as-o-Xylenol und Pseudocumenol 1583.
Friedländer (P.), Müller (G.), Chwala (A.) u. Laske, Thionaphthenderivate und Thioindigo 1585.
Johnsen (A.), Krystallographische Unters. organischer Verbb. 1587.
Meyer (H.) und Turnau (R.), Einw. von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure 1588.
Maben (Th.), Adrenalin 1589.
Fränkel (S.), Chondroitinschwefelsäure 1589.

Physiologische Chemie.

Saito (S.), Einfluß der Dyspnoe auf den Blutfarbstoff 1590.
Seemann (J.), Kreatininbildung 1590.
Ishizaka (T.), Habuschlangengift 1591.
Freund (E.), Ort des beginnenden Eiweißabbaues im Organismus 1591.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bemelmans (E.), Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl von Margarine durch Konservierungsmittel 1592.
Hanow (H.), Alkoholfreier Salvator 1592.
Schönfeld, Schleimkrankheit des Weißbieres 1592.
Kutscher, Liebigs Fleischextrakt 1593.
Windisch (R.), Aschengehalt des Paprika 1593.
Chiappella (A. R.), Eßbarer Pilz 1593.

Mineralogische und geologische Chemie.

Johnsen (A.), Krystallzwillinge 1594.
Serra (A.), Pyrrhotine 1594.
Weidman (S.) und Lenher (V.), Marignacit 1594.
Ebler (E.), Arsengehalt der Maxquelle 1595.

Analytische Chemie.

Gillot (H.) und Grosjean (A.), Pyknometr. Best. von Ndd; in Rübenzuckersäften gebildete Ndd. 1595.
Pellet (H.), Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd. 1595.
Raciborski (M.), Botanische Mikrochemie 1595.
Berger, Umwandlung von S in H_2SO_4 1596.
Rosanoff (M. A.) und Hill (A. E.), Best. von Chloriden 1596.
Andrews (L. W.), Trennung von Chloriden und Bromiden 1597.
Cox (A. J.), Analyse von Kohlen 1598.
Hinrichsen (F. W.), Best. von Al in Silicaten 1598.
Stone (G. C.) und Waring (W. G.), Zinkerzanalyse 1599.
Egeling (C. G.), Colorimetr. Best. von Blei in Trinkwasser 1600.
Gallo (G.), Volumetr. Best. des Titans 1600.
Guillemard (H.), Best. der Nitrile und Carbylamine 1601.
Duchemin (R.) u. Criquebeuf (G.), Volumetr. Best. gebundener organischer Säuren 1601.
Nierenstein (M.) u. Webster (T. A.), Best. von Catechingerbstoffen in Sumach 1601.
Rodié, Spanisches Thymianöl 1601.
Gianoli (G.), Analyse der beschwerten Seiden 1602.
Steiger (O.), Chargenst. auf schwarzgefärbter Seide 1602.

Technische Chemie.

Pellet (L.), Reinheit und organ. Verhältnis von Zuckerfabriksprodukten 1602.
Robart (J.), Verlusttabellen der durch Hitze bedingten Zersetzung bei Zucker u. Verhältnis Organ. Subst.: Asche 1602.
Pique (R.), Spiritus aus dem Fleisch der Kaffeebohne 1602.
Ristenpart (E.), Salpetrige Säure im Wasser der Färbereien 1603.
Beltzer (F. J. G.), Färben von Seide und künstlichen Faserstoffen 1603.
Graefe (E.), Braunkohlenteerindustrie 1603.
Peckham (S. F.), Gefährl. Staub und seine Explosionen 1604.
Grandmougin (E.), Bindung des S in der Wolle 1604.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von wasserfreien Ätzalkalien 1604*.
Schicht (G.), Krystallisiervorrichtung 1604*.
Ostermaier (H.), Darst. von fein krystallisierter Soda 1605*.
Clemm (A.), Darst. von Tonerde und Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit etc. mit Alkalisulfat und Kohle 1605*.
Le Blanc (M.), Elektrolyt. Darst. von Chromsäurelsgg. 1605*.
Packard (M.), Abscheid. der Tonerde aus Tonerde u. Kieselsäure enthaltenden Materialien 1606*.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Herst. von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten 1606*.

Dechert (E.), Gemeinschaftl. Äschern von Blei und Zinn 1606*.

Naumann (A.) u. Moeser (L.), Darst. von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure 1606*.

Endemann (H.), Darst. harzsäureartiger Säuren u. Malonsäure aus Abietinsäure u. deren Mutterharzen 1607*.

Riedel (J. D.), Darst. von Chlorhydrinen 1607*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Monoacetyltriaminobasen der Benzolreihe 1607*.

Haarmann & Reimer, Chem. Fabrik zu Holzminden, Darst. von Riechstoffen aus Pseudojonon 1608*.

Bibliographie 1608.

Namenregister.

Andrews, L. W. 1597.
Arnoldi, H. 1571.
Auwers, K. 1580. 1582. 1583.
Bacon, R. F. 1568.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1604.
Bädeker, K. 1567.
Barlow, W. 1563.
Barrett, E. 1580.
Beltzer, F. J. G. 1603.
Bemelmans, E. 1592.
Berger 1596.
Blanc, A. 1565.
Block, W. 1563.
Bose, E. 1564.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 1606.
Chiappella, A. R. 1593.
Chwala, A. 1585.
Clemm, A. 1605.
Colombo, G. 1602.
Couleru, M. 1566.
Cox, A. J. 1598.
Criquebeuf, C. 1601.
Dechert, E. 1606.
Diels, O. 1575.
Duchemin, R. 1601.
Dunstan, A. E. 1568.
Ebler, E. 1595.
Egeling, C. G. 1600.
Endemann, H. 1607.
Euler, H. 1572.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1607.
Fetzer, K. 1566.
Fränkel, S. 1589.
Freer, P. C. 1568.
Freund, E. 1591.
Freundler, P. 1568. 1574. 1575.
Friedländer, P. 1585.
Gallenkamp, W. 1561.
Gallo, G. 1600.
Gartenmeister, R. 1565.
Gianoli, G. 1602.
Gillot, H. 1595.
Glaser, H. 1563.
Graefe, E. 1603.
Grandmougin, E. 1604.
Grosjean, A. 1595.
Guillemard, H. 1601.
Haarmann & Reimer, Chem. Fabrik zu Holzminden 1608.
Hanow, H. 1592.
v. Hardt-Stremayr, E. R. 1570. 1571.
Henning, F. 1564. 1565.
Hessenland, M. 1582.
Hewitt, J. Th. 1573.
Hiendlmaier, H. 1571.
Hill, A. E. 1596.
Hinrichsen, F. W. 1598.
Hofmann, K. A. 1571.
Ishizaka, T. 1591.
Johnsen, A. 1587. 1594.
Kedesdy, E. 1598.
Köckritz, A. 1583.
Kutscher 1593.
de Laborderie 1575.
Landolt, H. 1566.
Langbein 1582.
Lapworth, A. 1580.
Laske, A. 1585. 1586.
Le Blanc, M. 1605.
Lenher, V. 1594.
Lindenbaum, E. 1606.
Maben, Th. 1589.
Marquart, L. C. 1566.
Meyer, H. 1588.
Moeser, L. 1606.
Müller, G. 1585.
Naumann, A. 1606.
Nierenstein, M. 1601.
Ostermaier, H. 1605.
Packard, M. 1606.
Peckham, S. F. 1604.
Pellat, H. 1562.
Pellet, H. 1595.
Pellet, L. 1602.
Pique, R. 1602.
Pope, W. J. 1563.
Raciborski, M. 1595.
Riedel, J. D. 1607.
Righi, A. 1567.
Ristenpart, E. 1603.
Robart, J. 1602.
Rodié 1601.
Rodt, V. 1598.
Rosanoff, M. A. 1596.
Roth, W. A. 1582.
Saito, S. 1590.
Schicht, G. 1604.
Schönfeld 1592.
Seemann, J. 1590.
Serra, A. 1594.
Spiegel, L. 1569.
Spiegel, P. 1569.
Steiger, O. 1602.
Stein, H. 1575.
Stone, G. C. 1599.
Teclu, N. 1561.
Thole, F. B. 1568.
Thomas, F. 1598.
Tiffeneau 1577.
Tommasina, Th. 1562.
Turnau, R. 1588.
Veit, Th. 1566.
Waring, W. G. 1599.
Webster, T. A. 1601.
Wedekind, E. 1566.
Weidman, S. 1594.
Windisch, R. 1593.
Winmill, T. F. 1573.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

16. Mai 1907.

8m. A. 13198. **Färben**, Verfahren zum — von Pelzen, Federn u. dgl. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 19/5. 1906.

8m. B. 42698. **Wolle**, Verfahren zum Beizen von —. Dr. Ferdinand Blumenthal und Dr. Josef Wolff jr., Biebrich a. Rh. 31/3. 1906.

12i. O. 5255. **Chlorgas**, Verfahren, wasserstoffhaltiges — für seine Weiterverarbeitung, insbesondere für die Herstellung von Bleichlauge geeignet zu machen. Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden. 12/6. 1906.

12i. R. 19297. **Kontaktprozess**, Verfahren und Vorrichtung zur Temperaturregelung des —. Dr. Hermann Rabe, Berlin. 20/2. 1904.

12k. G. 23676. **Ammoniak**, Verfahren zur Gewinnung von — durch Einwirkung von Wasser auf Metallcyanide oder Metallcyanamide bei erhöhten Temperaturen. Gesellschaft für Stickstoffdünger, G. m. b. H., Westeregeln, Prov. Sachsen. 25/9. 1906.

12o. B. 42326. **Ameisensäureester der Cellulose**, Verfahren zur Herstellung des —. J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen. 23/2. 1906.

12o. F. 21805. **Formaldehyd**, Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem —; Zus. z. Pat. 177053. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23/5. 1906.

12o. H. 37693. **Acetate des Aluminiums, Chroms und Eisens**, Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen — durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat. E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover. 23/4. 1906.

12p. B. 43608. **Jodquecksilber-Eiweisspräparat**, Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwerlöslichen —; Zus. z. Pat. 177109. Dr. Albert Busch, Braunschweig. 12/7. 1906.

22a. F. 22357. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung roter —; Zus. z. Anm. F. 21688. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/10. 1906.

22b. W. 26338. **3-Chloralizarin und Monochlorflavopurpurin**, Verfahren zur Darstellung von —. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 14/11. 1906.

Klasse:

22c. F. 22309. **Farbstoffe der Gallocyaninreihe,** Verfahren zur Darstellung grünblauer —. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els. u. Basel. 25/9. 1906.

22c. F. 22813. **Farbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Gallocyanine mit aromatischen Diaminen gemäß Patentanmeldung F. 22309 entstehenden —. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els. und Basel. 25/9. 1906.

22e. O. 5108. **Indulinartige Farbstoffe.** Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Adriano Ostrogovich u. Theophil Silbermann, Bukarest. 17/2. 1906.

22e. G. 23771. **Küpenfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung roter —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 17/10. 1906.

22f. F. 21023. **Eisenoxyduloxydverbindungen,** Verfahren zur Herstellung von als Druckfarbe verwendbaren —; Zus. z. Pat. 182221. Peter Fireman, Braddock Heights, V. St. A. 12/12. 1905.

29b. K. 31809. **Cellulosederivate,** Verfahren zur Darstellung haltbarer — und deren Lösungen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 10/4. 1906.

32b. C. 15118. **Gläser und Emaillen,** Verfahren zur Herstellung getrübter —. Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M. 20/11. 1906.

39b. G. 23780. **Celluloidabfälle.** Vorrichtung zur Verarbeitung von — oder anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen. Giovanni Gérard, Ernesto Garbin u. Carlo Gérard, Genua. 15/5. 1905.

40a. G. 22990. **Erze,** Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen, Schmelzen oder Reduzieren von — u. dergl. Stoffen. Eugen Assar Grönwall, Ludvika, Schwed. 21/4. 1906.

42e. J. 9240. **Vorrichtung zur Heizwertbestimmung** ständig strömender Wärmegase unter Anwendung eines ständig strömenden Kühlmittels; Zus. z. Pat. 174753. Hugo Junkers, Aachen. 2/7. 1906.

Klasse:

21. Mai 1907.

12o. K. 31140. **Farbstoffe,** Verfahren zur Darstellung der Leukoverbindung des durch Oxydation des 3-Oxy (1) thionaphtens erhältlichen —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 15/1. 1906.

12o. P. 18466. **Protokatechualdehyd,** Verfahren zur Darstellung des cyklischen Kohlensäureesters vom —. Dr. Hermann Pauly, Würzburg. 7/5. 1906.

22a. G. 21815. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —. Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel, Basel. 2/9. 1905.

22f. M. 27106. **Rufs,** Verfahren zur Herstellung von — mit besonders wertvollen Eigenschaften. Josef Machtolf, Böblingen, Württbg. 13/3. 1905.

29b. D. 16786. **Künstliche Gewebefäden,** Verfahren zur Herstellung metallfreier, farbloser — usw. aus Kupferoxydammoniakcellulose mittels neutraler oder alkalischer Flüssigkeiten und ohne Benutzung einer Säure als Waschmittel. Dr. Albert Droste, München. 1/3. 1906.

29b. F. 21019. **Metallammoniak-Celluloselösungen,** Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen —. Ernst Willy Friedrich, Brüssel. 11/12. 1905.

40c. J. 9015. **Kupfer,** Verfahren zur Gewinnung von reinem — aus Kupferlösungen. Lucien Jumau, Paris. 28/3. 1906.

49f. K. 30686. **Lötrohr** mit gleichzeitiger Gas- und Luftregelung. Rudolf H. Katz, Pforzheim. 10/11. 1905.

53e. B. 39050. **Milch,** Verfahren zur Herstellung getrockneter, haltbarer — in Pulverform. Paul Félix Bévenot, Paris und Edward de Neven, Asnières. 24/1. 1905.

78c. Sch. 25476. **Sprengstoffe,** Verfahren zur Herstellung von —. Otto Freiherr v. Schroetter, Kruppamühle, Schls. 11/4. 1906.

Anzeigen

für das **„Chemische Centralblatt"** sowie für die **„Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft"** sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf

Jahresbericht
über die Fortschritte auf dem Gebiete der
reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 22. 29. Mai.

Apparate.

W. Gallenkamp, *Ein einfacher Apparat zur Erzeugung von Bogenspektren.* Der leicht zusammenstellbare, im Original abgebildete App. ermöglicht die Herst. von Bogenspektren, wo starke Stromquellen und entsprechende Lampen nicht zur Verfügung stehen. Die eine Elektrode ist derart mit einem WAGNERschen Hammer kombiniert, daß sie selbst den Kontakt bildet; durch die rasche Ossillation bildet sich ein ständiger, glänzender Bogen aus. (Chem.-Ztg. 31. 173—74. 16/2.) BLOCH.

Nic. Teclu, *Vorlesungsapparate.* I. *Zur Umwandlung der Leuchtgasflamme.* Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer in der Vertikalebene drehbaren Röhre, die an den Mündungen mit durchbohrten Pfropfen, durch die offene Röhren führen, versehen ist. Steht die Röhre horizontal, so brennt eingeleitetes Leuchtgas an den Röhrenmündungen mit gewöhnlicher, gelb leuchtender Flamme, wird dagegen die Röhre gedreht, so verlassen die Flammen je nach der Lage der Röhre ihre Stelle auf den Röhrenmündungen und verändern auch ihre Farbe, insofern sie entweder gelb brennen, wenn Leuchtgas von Luft umgeben verbrennt, oder blau, wenn verbrennende Luft vom Leuchtgas begrenzt wird.

II. *Die Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff und des Sauerstoffs in Wasserstoff.* Die Vorrichtung besteht aus einer Glasröhre, welche auf der einen Seite enger wird und mit einem Meerschaumring mündet, nach der anderen Seite mit einer rechtwinklig gebogenen Röhre endet; ferner aus einem Brenner mit aufgesetztem Glasrohre, dessen Ende mit einem Röhrchen aus Pt mündet. Je nachdem man nun durch den App. O, bezw. an der Platinspitze entzündbaren H durch den Brenner leitet oder umgekehrt, wird die Flamme des verbrennenden H in O sichtbar und umgekehrt. Es muß beachtet werden, daß doppelt soviel H als O zuströmen muß, um die Flammenerscheinungen nicht zu beeinträchtigen.

III. *Explosionsapparat mit veränderlicher Explosionswirkung.* Die Vorrichtung besteht aus einem mit 3 Tuben versehenen Glasballon von 1 l Inhalt. In einem Tubus befindet sich ein luftdicht passender Kautschukpfropf, durch welchen dicht schließend ein Glasrohr führt; der 2. Tubus ist mit einem Pfropf verschlossen, der mit einer langen Schnur am Stativ angebunden ist. Durch den 3. Tubus führt eine Gasleitungsröhre in den App. und eine an dem im Ballon befindlichen Ende hakenförmig gebogene Röhre, welche durch einen Kautschukschlauch die Verbindung mit einer WOULFFschen Flasche vermittelt. Zur Ausführung des Vers. leitet man unter Ausschaltung der WOULFFschen Flasche Gas in den Ballon und entzündet dieses an der Mündung der Röhre. Hört nach einigen Minuten die Gaszuleitung auf, so tritt schließlich eine Spaltung der Flamme in eine äußere und innere ein, die sich dann trennen, indem die äußere Flamme auf der Mündung der Röhre sitzen bleibt, während die innere die Röhre hinuntergleitet und das Gemenge von Luft und Leuchtgas im Ballon unter heftiger Explosion entzündet, wobei der Pfropfen aus dem Tubus hinausgeschleudert wird. — Die Explosionswirkung wird

gänzlich verhindert durch Aufsetzen einer Siebkappe aus Eisendraht auf die obere Mündung der Röhre; sie wird abgeschwächt durch Einleiten von 114 ccm CO_2, welches man in der WOULFFschen Flasche unter Druck einer entsprechenden Wassersäule absondert und durch die hakenförmig gebogene Röhre in den Ballon einführt, nachdem die gelb leuchtende Spitze der Flamme gerade noch sichtbar ist. CO_2 mischt sich mit den übrigen Gasen und bewirkt bei der Explosion nur ein schwaches Geräusch. Hingegen veranlassen analog eingeführte 60 ccm O eine sehr heftige, wenn auch gefahrlose Explosion. Mehr O würde leicht den App. zertrümmern und das Gehör schädigen.

IV. *Zur Abscheidung des Wasserstoffs aus Wasser mittels Natrium.* Die Vorrichtung besteht aus einem großen mit W. gefüllten Glaszylinder und einer an einem Stativ lotrecht befestigten Röhre. Diese mündet nach unten mit einem Trichter, nach oben verjüngt sie sich zu einer engeren Röhre mit einem Hahn und geht durch einen Gummistopfen, auf den luftdicht eine kleine Röhre aufsitzt, die mit einem Platinröhrchen endet. Zur Ausführung des Vers. klemmt man die luftfreie Röhre so fest, daß deren Trichter 4 cm tief in W. eintaucht. Unter dem Trichter werden sodann die in einem völlig trockenen, feinmaschigen Kupferdrahtnetze eingewickelten Natriumstückchen gebracht, und der sich entwickelnde H in der Röhre aufgefangen. Durch Öffnen des Hahnes entweicht H, der, angezündet, mit gelb leuchtender Flamme verbrennt. Vf. schickt zur Erklärung dieser Gelbfärbung eine Flammenrk. auf Na voraus.

Sämtliche App. werden von W. J. ROHRBECKs Nachf. in Wien angefertigt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 224—34. 18/3. [Februar.] Wien. Chem. Lab. der Handelsakademie.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Pellat, *Über die Konstitution des Atoms und das Coulombsche Gesetz.* Vf. hat (cf. S. 1166) gezeigt, daß sich unter der Annahme eines korpuskularen Baues des Atoms die Wellenlängen der Spektra verschiedener Metalle berechnen lassen, wenn man nur folgende drei Hypothesen zugrunde legt: 1. die Bahnen der Korpuskeln sind kreisförmig; 2. das Atom ist sphärisch; 3. das COULOMBsche Gesetz gilt noch für interatomare Entfernungen.

Da die Berechnung mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, muß eine der Hilfshypothesen unrichtig sein. Hypothese 1 ist nur eine Annäherung. Hypothese 2 könnte durch die Annahme ersetzt werden, daß das Atom nicht sphärisch, sondern abgeplattet sei. Eine eingehende Betrachtung der elektrostatischen Kräfte in einem solchen Gebilde (die elektromagnetischen Kräfte sind jenen gegenüber vernachlässigbar) zeigt nun, daß ein abgeplattetes Atom nicht stabil wäre, und die stabile Form eines Atoms nur die sphärische ist. Danach bleibt nur übrig, anzunehmen, daß das COULOMBsche Gesetz aufhört zu gelten, wenn es sich um so kleine Entfernungen handelt, wie die innerhalb eines Atoms, u. daß in diesen Fällen die Anziehungskraft nicht mit dem Quadrat der Distanz wächst, sondern langsamer.

Was die Bemerkung von TOMMASINA betrifft (vgl. das folgende Ref.), so würde, falls man annimmt, daß die Atome geladen sind, diese Ladung im Falle der Metalle eine positive sein, und eine solche Annahme würde die Schlußfolgerungen des Vfs. nur bekräftigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 744—46. [8/4*.].) BRILL.

Th. Tommasina, *Einige Bemerkungen zur Abhandlung von H. Pellat über die Konstitution des Atoms.* PELLAT hat in seiner ersten Abhandlung (cf. S. 1166) außer seinen drei Hilfshypothesen auch noch stillschweigend die vierte Annahme

gemacht, daß das Atom als Ganzes elektrisch neutral sei. Das würde aber bedeuten, daß das Atom keine chemische Affinität besitzt, da nach dem J. J. THOMSONschen Atomschema die Affinitäten jedenfalls nur elektrischer Natur sind. Da nun alle Atome die Tendenz besitzen, sich mit anderen zu Molekülen zu vereinigen, können sie nach Ansicht des Vfs. niemals als neutral angenommen werden, und dies ist bei derartigen Berechnungen zu berücksichtigen. (Cf. auch das vorstehende Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 746—47. [8/4*.].) BRILL.

William Barlow und **William Jackson Pope**, *Bemerkung über die Theorie der Valenz* (vgl. S. 2). Die intramolekulare Anordnung homologer Reihen ist durch ihre Gleichartigkeit charakterisiert. Der Übergang von z. B. Methan zum Äthan geschieht nach der bereits früher entwickelten sogen. 2. geometrischen Eigenschaft. Die Komplexe CH_3 u. CH_4 unterscheiden sich durch das Vol. 1 eines H; auf diesen Umstand hatte CHAPMAN (S. 385) seine Einwürfe basiert, doch können diese bei Berücksichtigung eben dieser 2. geometrischen Eigenschaft nicht als stichhaltig angesehen werden. Ferner wird darauf aufmerksam gemacht, daß die geometrischen Eigenschaften der Atomaggregate auch vom Druck, unter dem das System steht, abhängig sein können. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 15—16. [17/1.*].) SACKUR.

Heinrich Glaser, *Über die innere Reibung zäher und plastisch-fester Körper und die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes.* Da die Unterss. an Mischungen von *Kolophonium* und *Terpentinöl* ausgeführt werden sollten, mußte erst die innere Reibung von Terpentinöl selbst genau untersucht werden. Die Verss. wurden nach der üblichen Methode zwischen 0 und 80° ausgeführt, die innere Reibung nahm ständig mit steigender Temperatur ab. Die Variationen von Röhrendurchmesser, Röhrenlänge und Durchflußgeschwindigkeit zeigten, daß der Wert von η von den beiden letzteren Bedingungen nur unwesentlich abhängt. Dagegen gilt das POISEUILLEsche Gesetz für zu weite Röhren mit einem größeren Durchmesser als 0,08 cm nicht.

Die Ausflußgeschwindigkeit der Mischungen mit Kolophonium wurde in weitere Röhren während längerer Zeiträume u. bei erhöhtem Druck — bis 150 cm Hg — in Kellern von sehr konstanter Temperatur bestimmt. Der Wert von η wächst sehr rasch mit steigendem Gehalt an Kolophonium, z. B. von $9{,}2 \cdot 10^6$ bei 80% auf $4{,}7 \cdot 10^{11}$ bei 90%. Ebenso ist die Temperatur von sehr großem Einfluß; bei einer Erniedrigung von 11,8 auf 7,1° stieg η um das 18-fache.

Auf die Gültigkeit des POISEUILLEschen Gesetzes sind Durchströmungsgeschwindigkeit und Röhrenlänge ohne Einfluß, ebenso konnte keine obere Grenze für den Radius gefunden werden. Dagegen wurde eine untere Grenze ermittelt, bei der die Gültigkeit dieses Gesetzes aufhört, die um so höher liegt, je zäher die Versuchssubstanz ist. Der kleinste Radius, für den das Gesetz noch gilt, ist für $\eta = 10^5 = 0{,}1$ cm, für $\eta = 10^7 = 0{,}3$ und für $\eta = 10^9 = 1{,}0$ cm. (Ann. der Physik [4] **22**. 694—720. 4/4. [24/1.] Erlangen. Physik. Inst.) SACKUR.

Walter Block, *Untersuchungen am stromliefernden Daniellelement* (cf. S. 1303). Der Vf. untersucht, mit welcher Genauigkeit das Element als Spannungsnormale angesehen werden kann, wenn es durch bestimmte Widerstände geschlossen wird. Frisch verkupferte Cu-Zylinder, frisch amalgamierte Zn-Kreuze und konz. Lsgg. werden verwendet. Sollen Ströme von 0,01—0,05 Amp. entnommen werden, so verbessert ein Kurzschluß von ca. 10 Minuten die Konstanz der Spannung. Der innere Widerstand der Daniellelemente ist ca. 1 Ω (0,6—1,4 Ω). Der Temperaturkoeffizient (zwischen 7 und 20° gemessen) steigt mit der Stromentnahme. Bei unendlichem äußeren Widerstand wird er im Mittel zu $+2 \times 10^{-4}$ Volt pro Grad

gefunden, bei 100 Ω Widerstand zu $+5 \times 10^{-4}$ Volt, bei 20 Ω zu $+28 \times 10^{-4}$ Volt.

Als Mittelwert der Spannung der offenen Elemente:

$$Zn \mid ZnSO_4\,aq_{(kons.)} \mid CuSO_4\,aq_{(kons.)} \mid Cu$$

wird 1,0770 Volt gefunden; die Spannung der Polarisation wird bei 400 Ω zu 0,0050 Volt, bei 100 Ω zu 0,0068 Volt, bei 20 Ω zu 0,0101 Volt gefunden. Diese Werte sind von der Größe und inneren Anordnung der Elemente so gut wie unabhängig. Beschickt man die Elemente mit 1-n. Lsgg., so sind die Spannungen und Gegenspannungen sehr inkonstant. Es kommt nur auf die Größe der Cu-Bleche an. Rühren der Lsgg. und Erschütterung der Elemente hat keinen wesentlichen Einfluß (ca. 0,0005 Volt). (Ann. der Physik [4] **22.** 505—18. 5/3. 1907. [Dez. 1906.] Königsberg i. Pr. Mathem.-phys. Lab. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Resultate calorimetrischer Studien.* Vf. faßt seine theoretischen u. experimentellen thermochemischen Unterss. (cf. S. 233. 234, ferner auch S. 1091 u. Physikal. Ztschr. **7.** 503; C. **1906.** II. 595) zusammen. Nachzutragen ist: Die Kurven für die Abhängigkeit der ermittelten Wärmetönungen von den Konzentrationen sind für *Wasser-Alkohol*gemische (cf. S. 234) so kompliziert, daß es unmöglich war, sie geschlossen durch eine Gleichung darzustellen. Offenbar entsprechen diese Wärmetönungen einer Übereinanderlagerung verschiedener komplizierter Vorgänge, Zerfall der komplexen Moleküle aus beiden Komponenten, Zerfall komplexer W.-Molekeln u. vielleicht auch der B. von *Alkoholhydraten.*

Eine Entscheidung über die Frage der B. von Alkoholhydraten erlauben diese Messungen aber ebensowenig wie die Verss. von MENDELEJEW, BARENDRECHT und anderen. Die Überlegungen VAN LAARS (Ztschr. f. physik. Ch. **20.** 234) über Assoziation in Wasser-Alkoholgemischen sind unrichtig, da Vf. nachgewiesen hat, daß sich die Mischungswärmen sehr stark mit der Temperatur ändern. (Ztschr. f. physik. Ch. **58.** 585—624. März.) BRILL.

F. Henning, *Über die Ausdehnung fester Körper bei tiefen Temperaturen.* In der Phys.-Techn. Reichsanstalt sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten einer Reihe von Stoffen bei höheren Temperaturen bestimmt worden (HOLBORN u. DAY, Ann. der Physik [4] **4.** 104; HOLBORN u. GRÜNEISEN, Ann. der Physik [4] **6.** 136; HOLBORN und HENNING, Ann. der Physik [4] **10.** 446); der Vf. dehnt nun diese Messungen auf tiefe Temperaturen aus. Die zu untersuchenden Stäbe wurden innerhalb eines DEWARDschen Gefäßes in fl. Luft getaucht. Da eine mkr. Ablesung durch die Gefäßwände und die Fl. hindurch nicht möglich war, wurde auf das zu untersuchende Material ein Stab aus Jenaer Glas gesetzt und dessen Verschiebung gegen die Gefäßwand beobachtet. Auf diese Weise erhält man allerdings nur relative Werte der Ausdehnungskoeffizienten, kann diese aber in absolute umrechnen, wenn man die neuerdings von SCHEEL nach dem FIZEAUschen Verf. ermittelten absoluten Werte des Ausdehnungskoeffizienten von *Platin, Palladium* und *Glas* benutzt. Auf diese Weise wird die Ausdehnung von *Quarzglas, Jenaer Glas, Berliner Porzellan, Platin, Palladium, Platin-Iridium, Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium, Konstantan, Bronze, Messing, Gußeisen, Flußeisen, Schweißeisen* u. *Flußstahl* bis zur Temperatur der fl. Luft bestimmt. Die erhaltenen Werte werden mit den für hohe Temperaturen gültigen in einer Tabelle zusammengefaßt. (Ann. der Physik [4] **22.** 631—39. 4/4. [30/1.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

F. Henning, *Über den Sättigungsdruck des Wasserdampfes.* Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist ein systematischer Vergleich aller seit REGNAULT ausgeführten Bestst. des Wasserdampfdruckes von 0—200°, der es ermöglichen sollte, die wahrscheinlichsten Werte dieser theoretisch und praktisch gleich wichtigen Größe und die zugehörige Genauigkeit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedenen Beobachtungen mit den nach einer von THIESSEN aufgestellten Interpolationsformel (Ann. der Physik [3] **67**. 692):

$$(t + 273) \log \frac{p}{760} = 5{,}409\,(t - 100) - 0{,}508 \cdot 10^{-8}\,[(365 - t)^4 - 265^4]$$

berechneten Werten verglichen und die Abweichungen graphisch aufgetragen. Berücksichtigt man, daß die nach der statischen Methode ausgeführten Messungen zu etwas weniger zuverlässigen Zahlen führen, als sie die dynamische Methode liefert, so kann man die THIESSENsche Formel bis 100° als genau annehmen und oberhalb dieser Temperatur der REGNAULTschen Interpolationsformel folgen. Die Temperaturen, die zu bestimmten Dampfdrucken gehören, sind dann auf etwa 0,1° genau.

Noch wichtiger als der Dampfdruck selbst ist für die Thermodynamik sein Temperaturkoeffizient $\frac{dp}{dt}$, da er in die streng richtige Gleichung:

$$L = \frac{1}{A}(t + 273)\frac{dp}{dt}(v_1 - v_2)$$

eingeht. Da das mechanische Wärmeäquivalent A und das spez. Vol. v_2 des fl. W. sehr genau bekannt sind, so kann man die Werte $\frac{dp}{dt}$ zur Berechnung und Prüfung der Verdampfungswärme L und des spez. Vol. des Wasserdampfes v_1 benutzen. Setzt man für L die vom Vf. gegebene Gleichung (S. 926) bis 200° als richtig an, so erhält man Werte für v_1, die mit den früheren besten Bestst. besonders bei höheren Temperaturen sehr gut übereinstimmen. Daraus folgt wieder die Gültigkeit der Verdampfungswärmenformel und die Wahrscheinlichkeit der Werte $\frac{dp}{dt}$. Von den Volumina, welche der Wasserdampf einnehmen müßte, wenn er ein ideales Gas wäre, weichen die berechneten und beobachteten Werte beträchtlich ab. (Ann. der Physik [4] **22**. 609—30. 4/4. [23/1.] Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

A. Blanc, *Einwirkung eines magnetischen Feldes auf bewegte ionisierte Luft.* Die Beweglichkeiten der Ionen in Luft werden durch ein magnetisches Feld nicht geändert. Wird ein bestimmtes magnetisches Feld angewandt, so läßt sich das Verhältnis der Beweglichkeiten der negativen Ionen zu denen der positiven bestimmen. Vf. findet dieses Verhältnis im Mittel zu 1,32. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 739—41. [8/4*.])

BRILL.

R. Gartenmeister, *Gefährliches Kaliumchlorat.* Die k. Lsg. einer Probe Chlorat, bei dessen Verwendung Selbstentzündungen vorgekommen waren, färbte sich mit KJ-Stärke und H_2SO_4 sofort stark blau, während ein anderes Chlorat erst nach mehreren Minuten eine wohl durch Jodsäuregehalt des KJ verursachte schwache Bläuung gab. Anscheinend waren die Entzündungen durch Verunreinigung des $KClO_3$ mit Chloroxyd (KOCl) oder sonstigen niederen Chloroxyden veranlaßt worden.

Für zu Zündwaren und Sprengstoffen bestimmtes $KClO_3$ wäre zu fordern, daß es die obige Prüfung aushält. (Chem.-Ztg. **31**. 174. 16/2.) Bloch.

M. Coulern, *Gefährliches Kaliumchlorat.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Rohchlorate enthalten immer geringe Mengen von Hypochlorit oder anderen Chloroxydsalzen, so daß sich Raffinierung in allen Fällen empfiehlt. Für die Trocknung der Chlorate hat sich eine Temperatur von 110—120° als ungefährlich erwiesen. (Chem.-Ztg. **31**. 217. 27/2. [18/2.] Paris.) Bloch.

Hans Landolt, *Gefährliches Kaliumchlorat.* (Vgl. die vorstehenden Reff.) Auch reines $KClO_3$ bläut nach Zusatz von verd. H_2SO_4 Jodkaliumstärke; die Schnelligkeit, mit der die Rk. eintritt, u. die Intensität der Bläuung hängt sowohl von der Konzentration der H_2SO_4 wie der des Chlorats ab. Bei Anwesenheit von Spuren von Hypochlorit tritt auch ohne H_2SO_4-Zusatz Blaufärbung ein. (Chem.-Ztg. **31**. 285. 16/3. [28/2.] Turgi.) Bloch.

L. C. Marquart, *Gefährliches Kaliumchlorat.* (Vergl. die vorstehenden Reff.) Wahrscheinlich handelt es sich bei derartigen Präparaten um einen Gehalt von chlorigsaurem Kalium. Daß Hypochlorit die Rk. hervorrufen soll, ist wegen seiner Zersetzlichkeit u. Unbeständigkeit ausgeschlossen. (Chem.-Ztg. **31**. 286. 16/3. [2/3.] Beuel a/Rh.) Bloch.

E. Wedekind, *Magnetochemische Untersuchungen. I. Mitteilung: Die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Bor, Antimon und Phosphor.* Vf. behandelt eine Reihe von Manganverbb. namentlich in bezug auf ihre stöchiometrische Zus. und ihre magnetischen Eigenschaften. Die Frage über das Verhältnis der magnetischen Permeabilität der Mn-Verbb. zu dem Eisen bereitete Schwierigkeiten, weil die isolierten Stoffe pulverförmig sind und entweder gepreßt oder in Stangenform überführt werden mußten. Es gelang aber schließlich festzustellen, daß das pulverförmige MnB etwas mehr als $^1/_2$mal so stark magnetisch ist wie das pulverförmige Fe. Mit zylindrischen Stangen gelang es nicht, zur Sättigung zu kommen. Das kompakte MnB erwies sich als etwas mehr als $^1/_4$mal so stark magnetisch wie das Eisen. Kompaktes Manganantimonid ist ca. doppelt so stark magnetisch wie das Manganborid.

Manganboride nach Verss. von **K. Fetzer**. Die früheren Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1228; C. **1905**. I. 1213) werden ergänzt. MnB_2. Durch wiederholte Behandlung des durch Einw. von fl. Mn auf amorphes B entstandenen Prod. mit Cl_2 bei mäßiger Rotglut erhält man ein mit nur wenig MnB verunreinigtes Präparat. Durch verd. SS. wird daraus kein B-Wasserstoff entwickelt. Das kompakte Borid und das gereinigte krystallinische Pulver ist infolge Anwesenheit von wenig MnB ferromagnetisch. — MnB entsteht auch aus den Elementen bei der Temperatur des Lichtbogens. Zur Reduktion der Oxyde durch B genügt die Temperatur eines Leuchtgas-Sauerstoffgebläses. Es gelang, in dünnwandigen Zirkonröhren Boridstangen von 3,5 cm Länge, 3,5 mm Dicke herzustellen, die starken remanenten Magnetismus zeigen. Das kompakte Material leitet den elektrischen Strom, das pulverförmige Borid isoliert.

Manganantimonid. MnSb entsteht durch Einw. von 30 g zerstoßenem Sb, überschichtet mit 87 g Mn-Thermit, in üblicher Weise. Der mit Cl und Br gereinigte, gepulverte Regulus ergibt ein krystallinisches Pulver, das gegen SS. relativ beständig ist. Das MnSb hat D^{17}. 5,6, ist beständiger als das Borid, stark ferromagnetisch. Der F. des Antimonids liegt wesentlich niedriger als der des Borids. Kompakte Stücke sind Leiter des Stromes, gepreßtes Pulver hat großen Widerstand.

Manganphosphide nach Verss. von **Theo Veit.** Mn_5P_2 entsteht durch Erhitzen von $MnCl_2$ und weißem P im H_2-Strom, dunkelgraues, krystallinisches, in warmer HNO_3 und Königswasser ll. Pulver, das gegen W. sehr beständig u. ferromagnetisch ist. — Mn_3P_2. B. aus gepulvertem Mn und rotem P im H_2-Strom, zuletzt über Leuchtgas-Sauerstoffgebläse. Das Mn_3P_2 wird von w., konz. HNO_3 gel. und ist gegen verd. SS. relativ beständig, von Cl_2 wird es zers., von O_2 oxydiert, ist ferromagnetisch. Kompaktes Phosphid ist ein guter Stromleiter. D^{18}. ist 5,12. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1259—69. 13/4. [März.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Aug. Righi, *Die Umwandlung der Atome von radioaktiven Stoffen.* Der Vf. bespricht eingehend die Umwandlungen der radioaktiven Stoffe und begründet die Notwendigkeit, die zur Annahme der RUTHERFORDschen Theorie des Atomzerfalls zwingt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **23.** 247—64. 15/3.) SACKUR.

K. Bädeker, *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen.* Unsere Kenntnisse über das Leitvermögen von Metallverbb. sind nicht groß und einander zum Teil widersprechend, weil die Beschaffung eines vergleichbaren Materials große Schwierigkeiten gemacht hat. Der Vf. stellt zu diesem Zwecke Metallspiegel durch kathodische Zerstäubung dar und setzt diese dem betreffenden Metalloiddampf aus. Auf diese Weise entstehen vollständig kohärente Schichten, deren Dicken durch Wägung mittels einer Mikrowage bestimmt wurden. Der elektrische Widerstand wurde mit der WHEATSTONEschen Brücke gemessen. Die interessantesten Resultate ergaben sich beim *Kupferjodid* u. *Silberjodid.* Das erstere erleidet durch Gleichstrom eine sichtbare Zers., leitet also elektrolytisch. Trotzdem ist sein Leitvermögen 30 mal so groß wie das der best leitenden Schwefelsäure. Ag_2S gibt bei Zimmertemperatur Polarisation u. Zers., bei 220° aber nicht. Bei 175° findet ein Sprung der Leitfähigkeit statt, entsprechend einem von BELLATI u. LUSSANA gefundenen Umwandlungspunkt. (Atti Ist. Veneto [6] **7.** 1051. [1889].) Die gemessenen spez. Widerstände sind mit einigen Vergleichszahlen in folgender Tabelle enthalten:

Metallischer Leiter.		Elektrolytischer Leiter.	
Cu	0,0000017	CuJ	0,045
Pt	0,000014	30%ige H_2SO_4	1,35
Bi	0,00012		
CuS	0,000125		
PbO_2	0,00023(?)		
CdO	0,0012		
Ag_2S (200°)	0,0017		
Graphit	0,0028		
Cu_2O	40		
CuO	400 (?)		

Ferner wurden die thermoelektrischen Kräfte einer Reihe von metallisch leitenden Verbb. gegen Cu zwischen 20 und 200° gemessen; die Resultate sind folgende:

Pt—PtRh	5 Mikrovolt/Grad
Cu—CuS	7,33 „ „
CdO—Cu	30 „ „
Bi—Sb	100 „ „
Cu_2O—Pt	480 „ „

(Ann. der Physik [4] **22.** 749—66. 4/4. [8/2.] Leipzig. Theoret.-Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Albert Ernest Dunstan u. **Ferdinand Bernard Thole**, *Bemerkung über den Molekularzustand von Flüssigkeiten.* HOLMES hatte aus der Volumenänderung bei der Vermischung von Fll. auf den Molekularzustand der Mischungen geschlossen (S. 625). Aus dem Maximum der Volumenänderung für *Alkohol* berechnet er z. B., daß das Verhältnis der Radien der Wirkungssphären bei A. u. W. = 1 ist. Benutzt man aber die vom Vf. bestimmten wahren Molekularvolumina, so erhält man für dieses Verhältnis Werte, die je nach der Natur des A. zwischen 1 und 2 schwanken. Es ist überhaupt nicht korrekt, die maximale Änderung für eine Komponente allein zu betrachten, vielmehr ist der gegenseitige Effekt zu berücksichtigen. Dieser ist nach den Messungen der Vf. nicht bei den Mischungen 1 A. + 1 W., sondern bei 1 A. + 3 W. (Journ. Chem. Soc. London **85.** 817; C. **1904.** II. 579) am größten.

HOLMES betrachtet die niederen Alkohole u. SS. der Fettreihe ebenso wie W. als bimolekular. Aus den Viscositätsmessungen des Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. **51.** 732; C. **1905.** I. 1686) geht jedoch hervor, daß bei den niederen Gliedern die Assoziation zunimmt. Im allgemeinen scheint die Methode der Viscositätsmessung der von HOLMES benutzten zur Berechnung von Assoziationen überlegen zu sein, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird. (Proceedings Chem. Soc. **23.** 19—21. [17/1.*].) SACKUR.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Halogenderivate des Acetaldehyds. Über das Butyrchloral.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 152). Nachzutragen ist folgendes. Das Butyrchloral vereinigt sich direkt mit 1 Mol. A. zu einem Alkoholat oder Hemiacetal. Durch energische Behandlung mit A. wird dieses Alkoholat zu ca. 50% in *Trichlorbutyracetal*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, bewegliche, äußerst hygroskopische, durchdringend riechende Fl., Kp_{30}. 135°, Kp. 232 bis 233° unter geringer Zers., verwandelt; ein Teil des Alkoholats tauscht sein β-Chloratom gegen OC_2H_5 aus, während der Rest sich der Rk. entzieht. Bei der Behandlung des Reaktionsprod. mit verd. Kalilauge zers. sich das nicht in Rk. getretene Alkoholat in *Dichlorpropylen:*

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHOH \cdot OC_2H_5 + 2KOH =$$
$$C_2H_6O + HCOOK + KCl + H_2O + CH_3 \cdot CH : CCl_2,$$

während das β-Äthoxylderivat hierbei *Dichlor-1,1-äthoxy-2-propan*, $C_5H_{10}OCl_2$, sehr bewegliche Fl., Kp. 145—146°, liefert:

$$CH_3 \cdot CHOC_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHOH \cdot OC_2H_5 + KOH =$$
$$CH_3 \cdot CHOC_2H_5 \cdot CHCl_2 + HCOOK + C_2H_6O.$$

Acetamidverb. des Butyrchlorals, $C_6H_{10}O_2NCl_3$, Blättchen, F. 208—210° unter Zers., swl. in A. und Aceton, sd. im Vakuum unter teilweiser Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 200—6. 5/3. Paris.) DÜSTERBEHN.

Raymond Foss Bacon u. **Paul C. Freer**, *Einwirkung von Natrium auf Aceton.* Die Wiederholung der von TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London 89. 1258; C. **1906.** II. 1042) angegriffenen Unters. über die Einw. von Na auf Aceton bestätigt die früher erhaltenen Resultate in jeder Weise und beweist, daß *Acetonnatrium* trotz seiner geringen Beständigkeit relativ rein erhalten werden kann. Das abweichende Ergebnis TAYLORS wird wohl so zu erklären sein, daß Luft und Feuchtigkeit, gegen welche Acetonnatrium sehr empfindlich ist, nicht völlig ausgeschlossen waren.

Da nun TAYLOR entweder gar kein Acetonnatrium erhalten hat oder nur Umsetzungen seiner Zers.-Prodd. studiert hat, so können die hierbei erhaltenen Resultate nicht gegen die Existenz des Acetonnatriums angeführt werden. (Vgl. auch LEVI, VOGHERA, Gaz. chim. ital. **35**. I. 277; C. **1905**. II. 212.) (Philippine Journ. of Science **2**. 67—76. Febr. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.) FRANZ.

L. Spiegel und **Percy Spiegel**, *Über stickstoffhaltige Derivate der Trichloressigsäure.* Bisher sind nur wenige N-haltige Verbb. des auch physiologisch interessanten Trichloracetylrestes aus Perchloraceton, bezw. Trichloressigester oder Trichloracetylchlorid und den entsprechenden Basen erhalten worden. Vff. haben nunmehr festgestellt, daß die Trichloracetylgruppe allgemein durch ätzende und kohlensaure Alkalien, Hydrazinhydrat, sowie durch tertiäre organische Basen zers., dagegen von primären und sekundären Basen substituiert wird. — Solange die B. der Trichloracetylderivate, wie bei den niederen aliphatischen Aminen, sich bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht (FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim Pays-Bas **6**. 234; WALLACH, LIEBIGs Ann. **214**. 225), lassen sich diese aus Aminen u. Trichloressigester in wss. Lsg. gewinnen. Ist jedoch Erwärmung erforderlich, wie bei den sekundären aliphatischen, primären aromatischen und sekundären gemischten Aminen, so muß statt des Esters das reaktionsfähigere Chlorid verwendet werden.

Bei den sekundären Alkylarylaminen verläuft die Rk. mit dem Chlorid ruhig, bei den primären aromatischen Aminen hingegen stets so lebhaft, daß sie durch Verdünnungsmittel und Kühlung gemildert werden muß. Bei den primären Arylaminen wirkt eine NO_2-Gruppe in o- und p-Stellung derart verlangsamend, daß sich die Rk. nur durch Erwärmen zu Ende führen läßt. — Es gelang nicht, aus den p-Nitrotrichloracetylaniliden die entsprechenden Aminoderivate zu gewinnen, da bei der Reduktion gleichzeitig die CCl_3-Gruppe angegriffen wird, und die hierbei auftretende HCl verseifend wirkt. Dagegen bildete sich bei Verwendung von Zinkstaub und Essigsäure aus o-Nitrotrichloracetanilid das Methylbenzimidazol:

$$C_6H_4<^{NH\cdot CO\cdot CCl_3}_{NO_2} + 12\,H = (C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3)HCl + 3\,H_2O + 2\,HCl.$$

Dabei war es nicht möglich, die Reduktion nur auf die NO_2-Gruppe zu beschränken. Auch aus Trichloracetyl-, bezw. Bis-Trichloracetyl-o-phenylendiamin ließ sich das gesuchte Trichlormethylbenzimidazol nicht erhalten. Ebenso wenig gelang die Darst. des betreffenden Oxazols aus dem acylierten o-Aminophenol. — Im Hydrazin werden stets H-Atome beider Aminogruppen durch $CCl_3\cdot CO$-Reste ersetzt. Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin wirken zersetzend, während Nitrophenylhydrazin, β-Benzoylphenylhydrazin, Benzhydrazid und Semicarbazid die entsprechenden Trichloracetylderivate liefern. — Die Darst. des Trichloracetazids gelang ebenfalls nicht. Trichloracetylchlorid reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure nicht einmal bei Ggw. kondensierender Mittel; mit dem NH_4-Salz dieser S. liefert es Trichloracetamid, Azoimid und HCl.

Experimenteller Teil. *Trichloressigsäureäthylester* wurde durch Einleiten von HCl in molekulare Mengen A. und Trichloressigsäure gewonnen. — *Trichloracetylchlorid*, nach DELACRE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1902**. 189) dargestellt, besaß den Kp. 116—118°. — *Trichloracetyl-p-phenetidin*, $C_6H_4\cdot(OC_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$, aus Trichloracetylchlorid und p-Phenetidin in gekühltem Ä. Rhombische Täfelchen aus A.; F. 132°; ll. in A., Chlf., Bzl.; zl. in Ä.; unl. in W. — *Trichloracetylmethylanilin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CCl_3$, aus Methylanilin und Trichloracetylchlorid. Nadeln aus 50%ig. Essigsäure; F. 55°; sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Eg.; unl. in W. — *Trichloracetyl-p-nitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$, aus p-Nitro-

anilin und Trichloracetylchlorid in Bzl. oder Toluol; prismatische Säulen aus A.; F. 147°; ll. in A. und Bzl; zl. in Chlf. und Ä.; unl. in W. — *Trichloracetyl-o-nitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Lsg. von o-Nitroanilin u. Trichloracetylchlorid in Ä. Gelbe Nadeln aus A.; F. 65°; sll. in A.; unl. in W. — *Bis-trichloracetyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CCl_3)_2$, durch achtstündiges Kochen von p-Phenylendiamin u. Trichloracetylchlorid in Bzl. Blättchen aus Eg.; F. 264° unter Zers.; wl. in Bzl. und A.; unl. in Ä., Chlf. W. — *Bis trichloracetyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CCl_3)_2$. Darst. wie beim p-Derivat. Nadeln aus A.; F. 233—234° unter Zers.; ll. in h. A.; wl. in Chlf., Ä., Bzl.; unl. in W. Bei längerem Erhitzen auf 200° findet keine Imidazolbildung statt, vielmehr tritt Zers., bezw. Sublimation ein. — *Trichloracetyl-o-aminophenol*, $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ aus Trichloracetylchlorid u. o-Aminophenol in Ä. Nadeln aus A.; F. 161 bis 162°; ll. in Chlf. u. Ä. — *Benzoesäure-trichloracetyl-o-aminophenylester*, $C_6H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ entsteht beim Schütteln der vorigen Verb. mit 10%igem NH_3 und Benzoylchlorid. Rhombische Tafeln aus A.; F. 104—105°; ll. in A. und Ä.; unl. in W. — *Bis-trichloracetylhydrazin*, $CCl_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ aus Hydrazin und Trichloracetylchlorid in Ä.; quadratische Säulen aus Methylalkohol oder Chlf.; F. 195°; ll. in A., Ä., Chlf.; unl. in W. — *Trichloracetyl-p-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ entsteht durch längeres Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin und Trichloracetylchlorid in Ä. Ziegelrote Nadeln aus A., orangerote, hexagonale Tafeln aus Bzl.; F. des vom Lösungsmittel befreiten Prod. 164° unter Zers.; ll. in A. u. Bzl.; zl. in Ä.; unl. in W. Die Lsg. ist ein empfindlicher Indicator für Alkali. — *α-Trichloracetyl-β-benzoylhydrazin*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$, aus Benzoylhydrazin u. Trichloracetylchlorid in Chlf. Fällt aus dieser Lsg. in Krystallblättchen aus; F. 168°; ll. in A. u. Bzl.; zl. in Chlf. u. Ä.; unl. in W. — *Symm. Trichloracetyl-carbaminsäurehydrazid*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$, aus Semicarbacid und Trichloracetylchlorid in Essigester. Quadratische Säulen aus A. + Chlf.; F. 175°; sll. in A., Eg. Bzl.; wl. in W. u. Aceton; unl. in Ä. u. Chlf. — *α,α-Phenyltrichloracetyl-β-benzoylhydrazin*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CCl_3$, entsteht durch Erhitzen von Benzoylphenylhydrazin und Trichloracetylchlorid in Bzl. Nadeln aus A.; F. 178°; l. in A. Ä., Chlf. u. Bzl.; unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1730—40. 27/4. [9/4.] Berlin. Chem. Abteil. des Pharmakolog. Instituts.)

STELZNER.

Emil R. v. Hardt-Stremayr, *Über Acetylderivate der Cellobiose.* (Vgl. SKRAUP, KÖNIG, Monatshefte f. Chemie **22**. 1011; C. **1902**. I. 183.) Vf. fand, daß das nach SKRAUP u. GEINSPERGER (Monatshefte f. Chemie **26**. 1459; C. **1906**. I. 655) dargestellte Acetat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Form langer Nadeln konstant bei 198° schmolz, sich ohne besondere Schwierigkeit zu einer krystallisierten Biose verseifen ließ, deren Identität mit der Cellobiose nachgewiesen wurde. Auch das nach MAQUENNE u. GOODWIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 859; C. **1904**. II. 644) dargestellte Acetat bildet lange, weiche Nadeln und hat F. 198°. Die beiden Acetate sind also identisch. Es gelang jedoch nicht, das Acetat vom F. 228° von SKRAUP u. KÖNIG direkt in das isomere abzuführen; diese Umwandlung ist nur auf Umwegen möglich, entweder mit Benutzung der Cellobiose oder der Acetochlorverb. als Zwischenprod.

Experiment. Teil. Bei der Darst. des *Cellobioseoctacetats*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, (vom F. 228°) hat die Methode von MAQUENNE-GOODWIN den Vorteil leichterer Temperaturregulierung; die Acetylierung erfolgt jedoch nur, wenn die Mischung von Anhydrid auf Schwefelsäure unter Kühlung vorgenommen wird. Ist Erwärmung eingetreten, so wird die Cellulose kaum verändert. Aus den Mutterlaugen des Rohprod. ließ sich ein gelbes, leicht zerreibliches, in h. A., Essigester, Chlf. und Bzl. ll. Pulver isolieren, das bei ca. 100° sintert und sich über 200° zers. — *Aceto-*

chlorcellobiose, $C_{24}H_{33}O_{16}Cl$; Krystalle (aus Bzl.), F. 195°. — *Cellobioseacetat*, vom F. 198° (aus A.), $C_{28}H_{38}O_{19}$; $[\alpha]_D$ in Chlf. = $+30,51°$; — *Cellobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$; wl. in k. W. (Monatshefte f. Chemie **28**. 63—72. 24/3. [10/1.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Emil R. v. Hardt-Stremayr, *Über die Acetylierung einiger Oxycellulosen.* Vf. untersuchte, wie sich Oxycellulosen verhalten, wenn sie auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 behandelt werden, wie es von SKRAUP u. KÖNIG (Monatshefte f. Chemie **22**. 1011; C. **1902**. I. 183) u. von MAQUENNE u. GOODWIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 854; C. **1904**. II. 644) mit gewöhnlicher Cellulose ausgeführt worden ist. Er erhielt aus sämtlichen untersuchten Oxycellulosen dasselbe *Cellobioseoctacetat* vom F. 228°, welches auch bei der Acetylierung von gewöhnlicher Cellulose entsteht, aber in verschiedener Menge. Reine Cellulose gibt ca. 25°/₀ Acetylprod. (auf das Gewicht des Ausgangsmaterials bezogen); etwa die gleiche Menge entsteht aus *Hydralcellulose*. Oxycellulose, welche mittels HNO_3 dargestellt war, liefert (neben einem amorphen, in Essigester ll. Körper vom F. 160 bis 170°) 16°/₀, Oxycellulose, die durch Einw. von $KClO_3$ u. HCl auf Baumwolle entstanden war, gegen 10°/₀, *Acidcellulose* aber nur 7°/₀; doch ist die geringe Ausbeute bei dieser wohl darauf zurückzuführen, daß sie vermöge ihrer Härte der Acetylierung großen Widerstand entgegensetzt u. nicht vollständig angegriffen wird. — Daraus ergibt sich, daß alle Oxycellulosen im Molekül noch Cellobiosegruppen enthalten, aber wahrscheinlich in geringerer Anzahl als reine Cellulose. — Einzelheiten s. Original. (Monatshefte f. Chemie **28**. 73—78. 24/3. [10/1.*]. Graz. Chem. Inst. der Univ.) . BLOCH.

K. A. Hofmann. (In Gemeinschaft mit **H. Arnoldi** und **H. Hiendlmaier**), *Über die Eisencyanverbindungen.* [Vierte Mitteilung.] Als Hauptresultat der bisherigen Arbeiten des Vfs. auf diesem Gebiete (LIEBIGs Ann. **337**. 1; **340**. 267; **342**. 364; C. **1905**. I. 158; II. 889. 1783) kann der Nachweis gelten, daß alle blauen *Eisencyanide* als Ursache ihrer Farbe mindestens zwei verschiedenwertige Fe-Atome im selben Mol. enthalten. In der vorliegenden Mitteilung suchen Vff. aus den Reduktionsvorgängen gemischter Lsgg. von Ferricyankalium und Ferrisalz nähere Begründungen für seine Ansicht zu bringen, daß in den als Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure erkannten *blauen Cyaniden* unter der Einw. des Lichts ein oszillatorischer Valenzwechsel im Sinne der Gleichung $[Fe^{II}Cy_6]Fe^{III}K \rightleftharpoons [Fe^{III}Cy_6]Fe^{II}K$ eintritt, aber so, daß die Konfiguration $[Fe^{II}Cy_6]Fe^{III}K$ der Ausgangs- und Ruhepunkt solcher Oszillationen ist. Außerdem behandelt er experimentell die Frage nach der Existenz von Fe-Cyanür und Fe-Cyanid.

Fe-Cyanid muß nach Verss. von FRESENIUS und HAIDLEN (LIEBIGs Ann. **43**. 133) als vollkommen hydrolysierbar gelten, das hypothetische *Fe-Cyanür*, $FeCy_2$, aber muß nach Literaturangaben und nach Verss. der Vff. eine eminente Fähigkeit zur Polymerisation und zur B. von teilweise enorm beständigen Komplexen wie das WILLIAMSONsche Violett führen, schließlich muß es noch in W. l. sein und durch Säuren, auch durch Essigsäure leicht in Ferrosalz und Cyanwasserstoff gespalten werden.

Bei der Reduktion gleichmolekularer gemischter Lsgg. von Ferricyankalium u. Ferriammoniumalaun durch H_2O_2 wurde, wie erwartet, der wichtigste und einfachste Repräsentant der blauen Fe-Cyanide erhalten, nämlich das aus je einem Mol. Ferrocyankalium und Ferrisalz oder aus Ferricyankalium und Ferrosalz gleichermaßen entstehende *l. Berlinerblau*, $FeCy_6Fe^{III}K + W.$, oder *seine H-Verb.* $FeCy_6Fe^{III}H + W.$ Damit identisch erwies sich das bei der Reduktion einer Lsg. von 8 g Ferricyankalium und 12 g Ferriammoniumalaun in 500 ccm W. mit einer durch KOH genau

neutralisierten Lsg. von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm W. rein erhaltene *l. Turnbulls Blau*, wie es sonst aus je 1 Mol. Ferricyankalium und Ferrosalz dargestellt wird. Die durch Fällung von Ferrochlorid mit Cyanammonium entstehenden Ndd. stellen keinesfalls $FeCy_2$ vor, sondern leiten sich nach den Analysenformeln von der Ferrocyanwasserstoffsäure durch teilweisen Ersatz der H-Atome gegen Fe und NH_4 ab. Aus dem l. und leichtveränderlichen $FeCy_2$ entstehen nach Polymerisation $FeCy_2 \cdot FeCy_2 \cdot 2\,HCy$ u. $FeCy_2 \cdot FeCy_2 \cdot 2\,NH_4Cy$, und daraus wieder durch Umlagerung u. Oxydation die Verbb. des Ferrocyanwasserstoffs $Fe^{II}Cy_6Fe^{III}H$ und $Fe^{II}Cy_6Fe^{III}NH_4$. Steigt das Verhältnis Ammoniak : Eisen im Vers. auf 6, so tritt das $FeCy_2$ mit 4 Cyanammonium zusammen unter B. von $FeCy_6(NH_4)_4$. Auch bei Verwendung des sehr schwach basischen Hydroxylamins an Stelle des Ammoniaks als Fällungsmittel für die Ferrosalz-Blausäuremischung entstehen Prodd., die nach dem Abfiltrieren und nachfolgender Oxydation nahezu die Zus. Fe_2HCy_6 + W. haben.

Die Verss., Ferrocyanwasserstoff und seine Salze in h. wss. Lsgg. zu zersetzen, führten nie zu $FeCy_2$, sondern immer nur zu seinem komplexpolymeren $Fe_2Cy_6H_2$. Aber auch das bei der Reduktion der in W. l. Fe-Cyansalze $FeCy_6Fe^{III}Me$ durch H_2S und durch Ammoniumoxalat im Sonnenlichte erhaltene Produkt konnte kein $FeCy_2$ sein, weil bei der nachfolgenden Oxydation kein Oxycyanid entstand, sondern ein Blau der Zus. $FeCy_6FeNH_4 + H_2O$, das *Monthiersche Blau*. Als einheitliches Präparat haben es Vff. erhalten, wenn sie 95 g Ferrocyankalium, 50 g Salmiak und 100 ccm konz. Ammoniak in 1,5 l W. lösten, filtrierten und zu dem Filtrat eine gleichfalls filtrierte Lsg. von 10 g Blumendraht in 150 ccm 20%ig. HCl allmählich unter Umrühren fügten. Beim Behandeln mit überschüssigem, reinem, 2%ig. säurefreiem H_2O_2 wird der grünliche Niederschlag emailleblau. Das Fe-Hydroxyd entfernt man durch Extrahieren mit neutralem Ammoniumtartrat, bringt das Blau durch Zusatz von Salmiak zum Absitzen und wäscht schließlich wiederholt mit 2%iger Salmiaklsg. und 70%ig. A. Die Analyse stimmt auf die Formel: $FeCy_6FeNH_4$ + 1 H_2O. U. Mk. tiefblaues, feinblättriges Pulver, mit emailleblauem Reflex, blau l. in W. u. Oxalsäure. Ammoniumoxalat wirkt auf die wss. Lsg. ausflockend, 4%ig. Ammoniakwasser zersetzt die Lsg. langsam in 5—7 Minuten, Ammoniumtartrat löst nicht. Bei der nahen Übereinstimmung des vorliegenden Salzes mit dem aus saurem Gemisch von je 1 Mol. Ferrocyankalium und Ferrosalz entstandenen Blau nehmen Vff. analoge Struktur an u. halten die Doppelformel $(FeCy_6Fe^{III}Me)_2$ + W. für wahrscheinlich. (LIEBIGs Ann. **352**. 54—72. 17/2. 1907. [23/10. 1906.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) LEIMBACH.

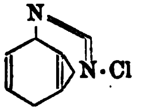
H. Euler, *Zur Kenntnis der Pseudosäuren.* Der 1. Teil der Arbeit ist bereits nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1607; C. **1906**. II. 28 referiert. Vgl. dazu Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2268; C. **1906**. II. 505.

II. Bemerkungen über Diazokörper, bezüglich Struktur- oder Stereoisomerie. Aus der vom Vf. (l. c.) studierten Umlagerung des Phenylnitramins läßt sich auf das Verf. des Phenylnitrosamins, dessen Dissoziationskonstante höchstens 50 mal kleiner ist, schließen. Reines Isodiazobenzolkalium reagiert neutral. — Bezüglich der Isomerie zwischen *Diazoniumverbb.* und (syn-)*Diazotaten* stellt Vf. für erstere die Formel I. zur Diskussion. Der Übergang von Diazoniumsalz in Diazotat gestaltet sich dann so:

Die Analogie zwischen den keinen Salzcharakter zeigenden Diazoperhaloiden und den anorganischen Perhaloiden, die echte, in W. ll. und z. B. in die Ionen

K^+ u. Br_3^- dissoziierte Salze sind, ist so gering, daß für erstere die ERLENMEYERsche Formel $R \cdot \overset{\displaystyle N}{\overset{|||}{N}} \cdot Br_3$ vorzuziehen ist.

Die Struktur R·N : N·NC für *Syndiazocyanide* ist noch nicht durch Verss. ausgeschlossen. Zunächst ist nach relativ stabilen Repräsentanten dieser Klasse zu suchen. Das nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2529 und **33**. 2176; C. **97**. II. 1180 und **1900**. II. 472) äußerst beständige *Tribromdiazobenzolsyncyanid* lagert sich beim Verdunsten der alkoh. Lsg. bei Zimmertemperatur schon nach 2 Stdn. um. — Das *Benzidin* vermag nach der stereochemischen Theorie 3 Isomere zu liefern: Synform II., Antiform III. u. Amphiform IV. Durch Diazotieren

I. 

II. $N{-}C_{12}H_8{-}N$ / $\overset{\|}{N}{\cdot}CN \quad NC{\cdot}\overset{\|}{N}$

III. $N{\cdot}C_{12}H_8{\cdot}N$ / $NC{\cdot}\overset{\|}{N} \quad \overset{\|}{N}{\cdot}CN$

IV. $N{\cdot}C_{12}H_8{\cdot}N$ / $NC{\cdot}\overset{|}{N} \quad NC{\cdot}\overset{\|}{N}$

von 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. $NaNO_2$ u. 5 Mol. HCl u. Zusatz von überschüss. KCN in der Kälte entsteht eine labile Form mit 31,8% N; ziegelrotes Pulver aus k. Chlf., worin sie ll. ist; konstanter Zersetzungspunkt 98—100°. Bei langsamem Erhitzen lagert sie sich zum Teil in die Antiform um und zersetzt sich dann über 100° nur teilweise. Durch 2-tägiges Stehen der alkoh. oder Chlf.-Lsg. entsteht eine stabilere Form, die sich beim Erhitzen allmählich zers. jedoch beim Eintauchen des Capillarrohrs in h., konz. H_2SO_4 den konstanten Explosionspunkt 180° hat. — Mit 2%ig., k. NaOH gibt das Cyanid unter NH_3-Entw. langsam das Na-Salz der *Benzidindiazocarbonsäure*, $NaO_2C{\cdot}N_2{\cdot}C_{12}H_8{\cdot}N_2{\cdot}CO_2Na$; $Na_2{\cdot}C_{14}H_8O_4N_4 + 2H_2O$, orange Flocken (aus W.); die Lsg. ist gelbrot. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 22. 1—13. 26/7. [11/4.*] 1906.) BLOCH.

John Theodor Hewitt u. Thomas Field Winmill, *Assoziation von Phenolen im flüssigen Zustand.* Es wurden die Oberflächenspannungen einer großen Reihe von substituierten *Phenolen* nach der ein wenig modifizierten Methode von RAMSAY u. SHIELDS (Journ. Chem. Soc. London **63**. 1089; C. **93**. II. 708) gemessen u. aus den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werten nach der ebenfalls von diesen Forschern gegebenen Formel der Assoziationsfaktor x berechnet. Die Resultate sind folgende:

Substanz	x	Substanz	x
Phenol	1,30	*p-Chlorphenol*	1,22
o-Kresol	1,12	*m-Bromphenol*	1,45
m-Kresol	1,48	*p-Bromphenol*	1,20
p-Kresol	1,62	*Äthylsalicylat*	0,90
o-Nitrophenol	0,84	*Äthyl-m-hydroxybenzoat*	0,99
m-Nitrophenol	1,48	*Äthyl-p-hydroxybenzoat*	1,01
p-Nitrophenol	1,25	*Benzylalkohol*	1,66
o-Chlorphenol	1,0	*Benzhydrol*	1,01
m-Chlorphenol	1,22	*Triphenylcarbinol*	1,01

Diese Zahlen beziehen sich auf die niedrigsten untersuchten Temperaturen; sie sinken mit steigender Temperatur. Es ergibt sich, daß die Assoziation durch die Hydroxylgruppe bedingt ist; durch Einführung von substituierenden Gruppen wird sie im allgemeinen vermindert, und zwar ist die Natur und die Stellung dieser Gruppen von Einfluß. Die Orthostellung bringt die stärkste sterische Hinderung mit sich, die Metastellung die geringste. Daraus folgt, daß die relative Nähe der Gruppen im Molekül in dieser Reihenfolge abnimmt. Von den verschiedenen

Gruppen ist der Einfluß der Nitrogruppe am größten, der der Methylgruppe am geringsten. Die Ergebnisse über die Assoziation der Phenole im flüssigen Zustande stimmen mit den entsprechenden Resultaten von AUWERS und seinen Mitarbeitern über die Assoziation dieser Stoffe in nicht wss. Lösungsmitteln überein. Für die gegenseitige Bindung der Hydroxylgruppen kommen die beiden nebenstehenden Formeln in Betracht.

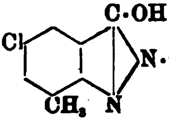
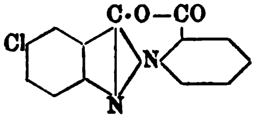
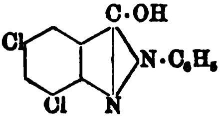
(Proceedings Chem. Soc. **23**. 10. [17/1.*]; Journ. Chem. Soc. London **91**. 441—48. März. East London College.) SACKUR.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Azokörper. Umwandlung der o-carboxylierten Azokörper in Oxyindazole.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 127; **1907**. I. 469.) Am Schluß der vorliegenden Abhandlung stellt Vf. einige theoretische Betrachtungen über die Konstitution der Azokörper u. über den Mechanismus der molekularen Umlagerungen im allgemeinen an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 206—16. 5/3. Paris.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Azokörper. Darstellung einiger Azosäuren.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **1906**. II. 127; **1907**. I. 469.) Nachzutragen ist folgendes. *Benzol-o-azobenzoesäure*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, durch Kondensation von Nitrosobenzol mit Anthranilsäuremethylester und darauffolgendes Verseifen des gebildeten Azoesters. Die Reinigung der S. erfolgt über das Ba-Salz. Rote Tafeln aus Bzl. + Lg., F. 92°. — *Benzol-p-azobenzoesäure* wurde nach dem Verf. von MENTHA und HEUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3023) aus Aminoazobenzol dargestellt. — *Benzolazo-m-toluylsäure*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, aus Nitrosobenzol u. Amino-2-m-toluylsäure, rote, verwitternde Tafeln aus Bzl. + Lg., die 1 Mol. Bzl. enthalten, F. nach dem Trocknen 93°. — *Amino-2-m-toluylsäure*, durch Reduktion der korrespondierenden Nitrosäure mit Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lsg., weißliche Nadeln aus verd. A., F. 168—169°, fast unl. in W., geht bei 200° in o-Toluidin über; *Methylester*, Kp_{18}. 153°, erstarrt in einer Kältemischung. — Die Verss. zur Darst. von Chlor-4,4'-azobenzoesäure-2,2' durch Reduktion von Chlor-3-nitro-6-benzoesäure oder durch Kondensation von Chlor-5-anthranilsäureester mit Nitroso-5-benzoesäureester mißlangen. — *Chlor-3-nitro-6-benzoesäuremethylester*, aus der Chlornitrobenzoesäure und PCl_5 und Zers. des gebildeten Säurechlorids durch Holzgeist. — *Nitroso-6-chlor-3-benzoesäuremethylester*, durch Reduktion des vorhergehenden Nitroesters mittels Zinkstaub in alkoh.-essigsaurer Lsg. weiße Krystalle aus A., F. 130°, swl. in A.; Ausbeute gering. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 216—27. 5/3. Paris.) DÜSTERBEHN.

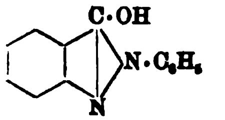
P. Freundler, *Untersuchungen über die Azokörper. Umwandlung der o-carboxylierten Azokörper in Oxyindazole.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 127; **1907**. I. 469.) Nachzutragen ist folgendes. *Chlor-5-methyl-7-oxyphenylindazol*, $C_{14}H_{11}ON_2Cl$ (I.), aus Benzolazo-m-toluylsäure, F. 93°, und PCl_5 in der Kälte in Ggw. von Chlf., weiße Blättchen, F. 212—213°, l. in sd. Eg., wl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid ein krystallinisches Prod. vom F. 112—113°, welches beim Umkrystallisieren aus Eg. oder A. wieder in seine Komponenten zerfällt. — Bei der Einw. von PCl_5 auf die Chlf.-Lsg. der o-Azobenzoesäure entstehen mindestens 3 isomere Verbb., von denen 2 isomere *Oxy-3-chlor-5-indazylbenzoesäurelactone* in reiner Form isoliert werden konnten. Diese beiden Isomeren unterscheiden sich nur durch ihre Krystallform, Farbe u. Löslichkeit, scheinen sich aber nicht ineinander überführen zu lassen. Es handelt sich also hier um Stereoisomerie oder

Polymerisation. *α*-Lacton, $C_{14}H_7O_3N_2Cl$, gelbe, stark lichtbrechende Prismen, F. 241°, swl. in sd. Bzl. *β*-Lacton, $C_{14}H_7O_3N_2Cl$, weiße Nadeln, F. 241°, sl. in sd. Bzl. Beide Isomeren sd. unter 25 mm Druck unzers. oberhalb 250°, beide liefern beim Erhitzen mit 5%ig., alkoh. Kalilauge die gleiche *Chlor-5-oxy-3-indazylbenzoesäure*, $C_{14}H_9O_3N_2Cl$, rosafarbene Blättchen aus A., F. 252—253° unter Zers. — Aus Chlor-5-benzolazobenzoesäure (l. c. Chlor-4- genannt) und PCl_5 entsteht *Dichlor-5,7-*

I.  II.  III. 

oxyindazol (III.), F. 186—187°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 228—34. 5/3. Paris.) Düsterbehn.

P. Freundler und de Laborderie, *Untersuchungen über die Azokörper. Über den Benzolazo-o-benzaldehyd und seine Umwandlung in Oxyphenylindazol.* Die B. von Oxyphenylindazol, $C_{13}H_{10}ON_2$ (nebenstehend), ist bereits früher bei der Verseifung des ungereinigten Azobenzacetals mit verd. H_2SO_4 beobachtet worden, welch letztere bei der Reduktion des Gemisches von Nitrobenzol und o-Nitrobenzmethylacetal mittels Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lsg. erhalten worden war. Die Verss. zur Darst. einer größeren Menge von Benzolazobenzacetal durch Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Aminobenzacetal schlugen insofern fehl, als das durch Reduktion von o-Nitrobenzacetal mittels $FeSO_4$ u. Natronlauge neben einem komplexeren Kondensationsprod. vom Kp_{14}. 250° entstehende *o-Aminobenzdimethylacetal*, Kp_{28}. 137—138°, außerordentlich unbeständig ist und sich in Berührung mit S. in ein rotes Harz verwandelt. Ebensowenig gelang es, das Oxyphenylindazol durch Einw. von PCl_5 auf Benzolhydrazobenzoesäure zu erhalten. Das auf die eingangs erwähnte Weise erhaltene *Oxyphenylindazol* krystallisierte aus Eg. in weißen Blättchen, F. 217 bis 218° unter Zers., wl. in den organischen Lösungsmitteln, reagiert nicht mit Phenylhydrazin, liefert bei der Oxydation anscheinend Benzolazobenzoesäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 234—36. 5/3. Paris.) Düsterbehn.



Otto Diels und Hugo Stein, *Über Tribenzoylcyanid.* Das *Tribenzoylcyanid*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CN)_3$, ist von Nef (Liebigs Ann. 287. 303) als Cyanürverb. aufgefaßt worden. Diese Auffassung über seine Konstitution ist aber nach den Verss. der Vff. nicht aufrecht zu erhalten. Die B. eines Monoxims und Monophenylhydrazins, sein Verhalten bei der Verseifung, seine Überführung in ein farbloses Hydrat, das Verhalten dieses letzteren gegen Acetanhydrid und Na-Alkoholat, sowie das einiger der unten beschriebenen Verbb. gegen salpetrige S. und Oxydationsmittel führen zu der Strukturformel I.; dem Hydrat käme dann die Formel II. zu.

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$
$\quad N:C\cdot CO\cdot C_6H_5$ (N an C und C gebunden)

II. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$
$\quad HN\cdot C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Beim Erwärmen von Benzoylbromid in absol. Ä. mit Cyansilber erhält man das *Tribenzoylcyanid* (I.); gelbe Nadeln aus Methyläthylketon, sintert bei 150° unter Rotfärbung, schm. bei 194°. — *Phenylhydrazon*, $C_{30}H_{21}O_2N_5$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 226°; fast unl. in W. und Ä., ll. in h. A., Essigester, Bzl. — Die Abspaltung einer Benzoylgruppe erfolgt beim Kochen des Cyanids mit einer Lsg. von Na in Methylalkohol u. führt zu dem *Na-Salz der Verb.* $(C_6H_5\cdot CO\cdot CN)_2\cdot HCN$ (NB. l em-

pirische Formel); die aus diesem Salze durch Eg. gewonnene *Verb.* $C_{17}H_{11}O_2N_3$ krystallisiert aus Eg., beginnt bei 350° zu sintern und schm. bei 365° unter Zers., l. nur in w. Eg., Nitrobenzol und Pyridin; läßt sich nicht acetylieren oder methylieren, wird von HNO_3 nicht verändert und von starken Oxydationsmitteln (CrO_3) völlig zerstört. — $Na \cdot C_{17}H_{10}O_2N_3$. Nadeln, l. in sehr verd. Alkalien, unl. in organischen Lösungsmitteln. — Die Abspaltung der Benzoylgruppe aus dem Cyanid ist wahrscheinlich mit einer molukularen Umlagerung verbunden. — Beim Eintragen in geschmolzene Phosphorsäure (180°) geht die Dibenzoylverb. $C_{17}H_{11}O_2N_3$ in die *Base* $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN) \cdot (HCN)_2 \cdot H_2O$ über; Blättchen aus h. W., färbt sich bei 220° gelb, bei weiterem Erhitzen immer dunkler u. zers. sich bei 265°; l. in h. A. und Eg.; zers. sich bei längerem Kochen mit W. Seine wss. Lsg. ist gelb gefärbt und nimmt bei längerem Stehen bisweilen eine indigoblaue Farbe an. Die Verb. zeigt zugleich saure u. basische Eigenschaften, letztere sind jedoch stärker ausgeprägt. — H_2SO_4-Salz. Nadeln. — Beim Lösen des Cyanids in sd. Eg. oder besser durch Hinzufügen von konz. HCl zu einer Lsg. des Cyanids in Methyläthylketon entsteht das Hydrat II; Krystalle; ll. in Chlf., kaum l. in A., l. in h. Aceton, Methyläthylketon u. Bzl.; reagiert nicht mit Phenylhydrazin und Phenylisocyanat, mit Acetanhydrid erst auf Zusatz von $ZnCl_2$: es unterscheidet sich scharf von dem Cyanid durch sein Verhalten gegen Alkalien, mit welchen es sich gelb färbt, aber nur schwierig Salze gibt. — $NH_4 \cdot C_{24}H_{16}O_4N_3$. Gelber, krystallinischer Nd., unl. in W. und organischen Lösungsmitteln, verliert bei 100° allmählich NH_3.

Erhitzt man eine Lsg. des Cyanids in Acetanhydrid mit etwas $ZnCl_2$ zum Sieden und vertreibt das überschüssige Anhydrid durch Kochen mit A., so werden neben einer n. Acetylierung zwei Benzoylgruppen des Cyanids durch Wasserstoff ersetzt; es entsteht die *Verb.* $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN) \cdot (HCN)_2 \cdot (CH_3 \cdot CO_2H)$ neben Benzoesäure; Nadeln aus Methyläthylketon, sintert von 215° an, schm. bei 226° unter Zers.; ll. in h. Eg., wl. in h. A. und Methyläthylketon; gibt beim Kochen mit konz. HCl Prismen vom F. 180°, die wahrscheinlich ein Verseifungsprod. darstellen. — Bei obigem Acetylierungsverf. werden intermediär die Benzoylreste durch Acetylgruppen verdrängt, worauf eine Verseifung des Zwischenprod. erfolgt. Hierfür spricht die Isolierung einer *Triacetylverb.* $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)(CH_3 \cdot CO \cdot CN)_2(CH_3 \cdot CO_2H)$, wenn das Verf. in der Weise abgeändert wird, daß man nach beendeter Acetylierung das überschüssige Acetanhydrid vorsichtig im Vakuum abdestilliert. Die Verb. $C_{16}H_{15}O_5N_3$ krystallisiert aus Methyläthylketon oder A. in nadelförmigen Prismen, sintert von 148°, schm. bei 153°; ll. in Aceton, Methyläthylketon und Eg., weniger in A. u. Methylalkohol, fast unl. in W. und Ä.

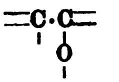
Kocht man das farblose Hydrat II. mit einer methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat, so erhält man unter Abspaltung einer Benzoylgruppe ein gelbes Na-Salz, aus dem durch Kochen mit Eg. die *Verb.* $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2 \cdot HCN \cdot H_2O$; abgeschieden wird; Nadeln aus Eg., F. 208—210°; l. in h. Aceton und Methyläthylketon, wl. in A. u. Bzl.; unl. in Ä., Chlf. u. W. — Diese Verb. gibt bei der Acetylierung in Ggw. von $ZnCl_2$ und nachfolgendem Abdampfen mit A. die oben beschriebene Acetylverb. $C_{12}H_{11}O_3N_3$ vom F. 226°. — Beim Kochen mit verd. Natronlauge lagert sich das Dibenzoylhydrat in die Verb. $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2 \cdot HCN$, vom F. 365° (s. o.) um. — Leitet man in eine Suspension des Dibenzoylhydrates in Eg. salpetrige S. ein, oder oxydiert man die Verb. $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2 \cdot HCN \cdot H_2O$ mit CrO_3 in sd. Eg., so entsteht das *Dibenzoyloxamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das auch aus Na-Benzamid, erhalten aus Benzamid und Na in sd. Bzl., durch Oxalester gewonnen wird. Das Amid krystallisiert aus Eg. in würfelförmigen Prismen, schm. bei 214—215° unter Zers., ist unl. in Ä., Chlf. u. W., swl. in h. A., Aceton und Methyläthylketon, l. in h. Eg. — Die B. dieses Amids aus dem Dibenzoylhydrat führt zu dem Schluß, daß in dieser Verb., bezw. dem Tribenzoylcyanid zwei Benzoylgruppen an Stickstoff-

atomen stehen, die ihrerseits durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen getrennt sind. Die dritte Benzoylgruppe besitzt nach den zuerst beschriebenen Verss. eine von den beiden anderen verschiedenartige Bindung und haftet am Kohlenstoff, da eine CO-Gruppe Ketoncharakter besitzt. Aus diesen Tatsachen ergibt sich für das Tribenzoylcyanid die oben erwähnte Strukturformel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1655—67. 27/4. [5/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Tiffeneau, *Benzolkohlenwasserstoffe mit Pseudoallylseitenkette: Methovinylbenzol und seine Homologen, Untersuchung einiger molekularer Wanderungen.* (Forts. von S. 1200.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences C. **1903**. II. 364; **1904**. I. 274. 445; **1905**. II. 235; **1906**. II. 430; **1907**. I. 39. 160; vgl. auch FOURNEAU und TIFFENEAU, C. **1905**. II. 237. 1628; TIFFENEAU und DORLENCOURT, C. **1906**. II. 670; BÉHAL und TIFFENEAU, C. **1904**. II. 593; **1905**. II. 1563.) Nachzutragen ist folgendes: B. Untersuchung der molekularen Umlagerungen, welche die Umwandlung der α-Glykole und deren Derivate in Aldehyde und Ketone begleiten. I. Theoretischer Teil. 1. Umwandlung der α-Glykole in Aldehyde oder Ketone: Die primär-sekundären und primär-tertiären α-Glykole verwandeln sich ohne molekulare Wanderung in Aldehyde, die disekundären oder sekundär-tertiären α-Glykole ohne Wanderung in Ketone oder aber unter Wanderung der Phenylgruppe in Aldehyde, wenn das betreffende Glykol eine C_6H_5-Gruppe in der Nachbarschaft des beständigen, d. h. im Verlauf der Rk. nicht austretenden Sauerstoffs besitzt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} CH_3\cdot CH:COH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH:COH\cdot CH_3 \end{matrix}\right\} \text{Isomerisation ohne Wanderung,}$$
$$C_6H_5\cdot CH:COH\cdot C_6H_5: \text{ Isomerisation mit Wanderung.}$$

Bei den ditertiären α-Glykolen (Pinakonen) ist die Wanderung infolge der tetrasubstituierten Struktur dieser Glykole eine Notwendigkeit (Pinakolinumlagerung).



In allen diesen Fällen besitzen die intermediär entstehenden Systeme die nebenstehende allgemeine Struktur.

2. Umwandlung der Äthylenoxyde in Aldehyde oder Ketone: Die tetrasubstituierten Oxyde erleiden notwendigerweise die gleiche Umlagerung, wie die Pinakone. Die mono-, di- und trisubstituierten Oxyde sind zu wenig bekannt, als daß die Regeln, welche für ihre Umwandlungen maßgebend sind, formuliert werden könnten.

3. Umwandlung der Halohydrine und deren Magnesiumderivate in Aldehyde oder Ketone: a) Jodhydrine: Vf. zeigt die Möglichkeit der Wanderung der Phenylgruppe an einer Verb., wo einzig und allein eine Phenylgruppe wandern kann:

$$(C_6H_5)_2COH\cdot CH_2J{-}HJ \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5.$$

Die Umwandlung des Jodhydrins des a. Phenyl-p-tolyläthylens in p-Xylylphenylaceton u. nicht in p-Tolylphenylketon zeigt, daß die schwerere Tolylgruppe leichter wandert, als die Phenylgruppe. Während das HgO nicht befähigt ist, die Umlagerung des Jodhydrins des Styrols zu bewirken, gelingt dieselbe bei der korrespondierenden Methoxylverb., $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$, wo die wandernde Phenylgruppe durch einen p-Substituenten beschwert ist, sehr gut. Vf. weist darauf hin, daß bei den 3 Jodhydrinen, deren Konstitution sicher bewiesen ist, die Phenylgruppe der OH-Gruppe v. ist:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2J{-}HJ \longrightarrow CHO\cdot CH_2\cdot C_6H_5,$$

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHJ\cdot CH_3 - HJ \longrightarrow CHO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3,$$

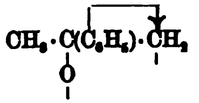
$$CH_3\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2J - HJ \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5.$$

Die Unters. der Umlagerung zahlreicher analoger Jodhydrine (s. u.) führt zu nachstehender Schlußfolgerung. Die Umwandlung der aromatischen Jodhydrine in Aldehyde oder Ketone ist stets dann von einer Wanderung der Phenylgruppe begleitet, wenn diese Phenylgruppe direkt an dasjenige C-Atom gebunden ist, welches die OH-Gruppe trägt.

b) Magnesiumderivate: Die Umwandlung des Benzylderivats des Propylenchlorhydrins:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OMgCl)\cdot CH_2Cl - MgCl_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$$

vollzieht sich ohne Wanderung, während das Phenylpropylenchlorhydrin, $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2Cl$, sich unter Wanderung der Phenylgruppe in Phenylaceton umlagert. Es ist also auch hier die Ggw. einer bestehen bleibenden OH-Gruppe in der unmittelbaren Nachbarschaft der C_6H_5-Gruppe erforderlich, damit sich die Wanderung vollziehen kann. Die Struktur der Zwischenverbb. dürfte die nebenstehende sein.



II. Experimenteller Teil. 1. Umwandlung der Glykole: *Asym. Methylphenylglykol*, $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2OH$, F. 40—41°, Kp_{30}. 160—162°, erhalten u. a. durch Erhitzen des korrespondierenden Dibromhydrins mit W. und $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$. — *Asym. Methyl-p-tolylglykol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2OH$, Kp_{15}. 175—180°, F. 36°, erhalten durch Erhitzen des korrespondierenden Dibromhydrins mit W. und $BaCO_3$ oder durch Einw. von CH_3MgJ auf p-Toluylcarbinol, F. 88°, oder dessen Acetat.

2. Umwandlung der Jodhydrine. a) Monosubstituierte, aromatische Jodhydrine: *Styroljodhydrin*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2J$, dargestellt nach den Angaben von Bougault (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 529; C. **1900**. II. 903). Das Acetat dieses Jodhydrins liefert bei der Reduktion mittels Zn und Essigsäure *sek. Phenyläthylacetat*, Kp. 215°. Durch überschüssiges Dimethylamin wird das Jodhydrin in einen einzigen *Aminoalkohol*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, Kp_{30}. 120°, Jodhydrat, F. 159°, Chlorhydrat des Benzoylderivats, F. 210°, verwandelt. Aus HJ u. Styroloxyd entsteht ein isomeres *Jodhydrin* vom F. 79°. — *p-Methoxystyroljodhydrin*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHOH\cdot CH_2J$, aus p-Methoxystyrol, gelbem HgO u. J in wss.-äth. Lsg. *p-Methoxystyrol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$, Kp_{18}. 95—96°, Kp. 204—205°, D°. 1,0155; polymerisiert sich spontan zu einer glasigen M.; *Bromid*, F. 78—79°. Unter dem Einfluß von HgO geht das p-Methoxystyroljodhydrin in *p-Methoxyphenylacetaldehyd*, Kp. 255—256°, D°. 1,140, *Oxim*, F. 121°, *Semicarbazon*, Krystalle aus Bzl., F. 181—182°, über. Bei der Reduktion mittels Zn und Essigsäure liefert der Aldehyd *p-Methoxyphenyläthanolacetat*, Kp_{11}. 156—157°, Kp. 277—278°, D°. 1,101. Durch Verseifung dieses Esters entsteht das *primäre p-Methoxyphenyläthanol*, F. 23 bis 24°, Kp_{12}. 150°, Kp. 264—266°; *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_3N$, F. 125°. *p-Methoxyphenylessigsäure*, durch Oxydation des Aldehyds mittels Ag_2O in Ggw. von Kalkmilch, F. 86°; *Methylester*, Kp_{16}. 142—143°, Kp. 261—262°, D°. 1,135.

b) Disubstituierte sym. Jodhydrine: *Phenylpropylenjodhydrin*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHJ\cdot CH_3$, aus Phenylpropylen, gelbem HgO u. Jod in wss.-äth. Lsg., geht unter dem Einfluß von HgO in *Hydratropaaldehyd*, Kp_{11}. 93°, Kp. 204°, D°. 1,019, F. des *Semicarbazons* 153—154° (Maquennescher Block), über. Durch Reduktion des Aldehyds mittels Zn und Essigsäure u. Verseifen des entstehenden Acetats er-

hält man den *Hydratropaalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, Kp_{14}. 113—114°, D°. 1,1017, durch Oxydation mittels Ag_2O die korrespondierende *Hydratropasäure*, Kp_{25}. 160°, Kp. 259—261°, D°. 1,100; das Ca-Salz, $(C_9H_9O_2)_2Ca$, krystallisiert mit 2 Mol. W., der *Methylester* besitzt den Kp_{22}. 119°. Bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf den Hydratropaaldehyd entsteht das *1,2-Diphenyl-1-oxypropan*, Kp_{19}. 180—182°, dessen *Chlorwasserstoffester* bei 139—140° schm. — *Methyl-3-phenylbutylenjodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH(CH_3)_2$, aus *Methylphenylbutylen*, Kp_{760}. 201—202°, D°. 0,904, gelbem HgO und Jod, liefert bei der Einw. von überschüssigem HgO *Isopropylphenylacetaldehyd*, Kp. 222—225°, F. des *Semicarbazons* 140°. *Dibromderivat des Methyl-3-phenylbutylens*, $C_{11}H_{14}Br_2$, Nadeln aus A., F. 129°, wl. in A.

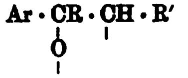
c) Disubstituierte a. Jodhydrine: *Methovinylbenzoljodhydrin* (*Methylphenylglykoljodhydrin*), $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2J$ (S. 1201), liefert bei der Einw. von $AgNO_3$ oder HgO *Phenylaceton*, Kp. 213—214°, D°. 1,0257, F. des *Phenylhydrazons* 83°, des *Semicarbazons* 197°. Durch Na-Amalgam wird das Keton zu *Phenyl-1-propanol-2*, Kp. 212—213°, D°. 1,011, F. des *Phenylurethans* 94°, reduziert. C_6H_5MgBr reagiert mit dem Keton unter B. von *Methylstilben*, Kp_{19}. 176—180°, F. 81—82°. — *n.-Propylstyroljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_2J) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus n.-Propyl-α-styrol, gelbem HgO und Jod, geht unter dem Einfluß von $AgNO_3$ in *Benzylpropylketon*, Kp. 238—240°, D°. 0,9889, F. des *Semicarbazons* 189°, über. *n.-Propyl-α-styrol*, $C_6H_5 \cdot C(C_3H_7):CH_2$, Kp. 198—202°, D°. 0,9138, erhalten durch Dest. der S. $C_6H_5 \cdot C(C_3H_7):CH \cdot COOH$ unter n. Druck. *Säure* $C_6H_5 \cdot C(C_3H_7):CH \cdot COOH$, Kp_{18}. 198 bis 201°, entsteht aus dem Kondensationsprod. von Phenylbutanon u. Jodessigester in Ggw. von Mg durch Wasserabspaltung und Verseifung. — *a. Diphenyläthylenjodhydrin*, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2J$, aus a. Diphenyläthylen, gelbem HgO und Jod, geht bei der Einw. von überschüssigem HgO in *Desoxybenzoin*, F. 60°, F. des *Semicarbazons* 148°, des *Phenylhydrazons* 116°, über. — *a. Diphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, Kp. 270—275°, erhalten durch Abspaltung von W. aus dem *Alkohol* $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_3$ vom F. 80—81°. — *a. p-Tolylphenyläthylenjodhydrin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2J$, aus p-Tolylphenyläthylen, lagert sich unter dem Einfluß von HgO in *Phenyl-p-xylylketon*, F. 94—95°, um. *p-Tolylphenyläthylen*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH_2$, durch Dest. des p-Tolylphenylmethylcarbinols unter n. Druck, Kp. 285—286°, Kp_8. 145 bis 146°, Kp_{11}. 160—161°.

d) Trisubstituierte Jodhydrine vom Typus $Ar \cdot C(R)(OH) \cdot CHJ \cdot R$: *Phenyl-2-butylenjodhydrin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHJ \cdot CH_3$, bildet bei der Einw. von $AgNO_3$ *Methylphenylaceton*, Kp_{22}. 106—107°, Kp. 210—212°, D°. 0,9961, verbindet sich nicht mit Disulfit. *Phenyl-2-butylen*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$, durch Erhitzen des Phenyläthylmethylcarbinols mit etwas Oxalsäure, Kp. 186—187°. — *Phenyl-3-n.-amylenjodhydrin*, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CHJ \cdot CH_3$, geht unter dem Einfluß von $AgNO_3$ in *Phenyl-2-pentanon-3*, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp. 222—225°, D°. 0,982, F. des *Semicarbazons* 136°, über, gibt mit NaOJ im Gegensatz zum a. Äthylphenylaceton kein Jodoform. *Phenyl-3-n.-amylen*, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_3$, Kp. 197 bis 199°, D°. 0,9321, durch Erhitzen von Diäthylphenylcarbinol mit Oxalsäure.

e) Trisubstituierte Jodhydrine vom Typus $Ar \cdot CHOH \cdot CJ \cdot RR'$: *Phenyl-1-methyl-2-propylen*, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3)_2$, Kp. 179—181°, D°. 0,9172, durch Erhitzen von Phenyl-1-methyl-2-propanol-1 mit Oxalsäure.

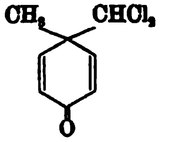
3. Umwandlung der Mg-Derivate der Chlorhydrine: Das Mg-Derivat des *a. Methylphenylglykolchlorhydrins*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OMgBr) \cdot CH_2Cl$, erhalten aus C_2H_5MgBr u. $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$ oder aus C_6H_5MgBr und Chloraceton, liefert beim Abdestillieren des Ä. im Ölbade, zum Schluß bei 130—140°, und Zers. des Reaktionsprod. *Phenylaceton*. — In analoger Weise entsteht aus dem Mg-Derivat des *a. Äthylphenylglykolchlorhydrins*, erhalten aus C_2H_5MgBr u. Chloracetophenon, *Phenyl-1-butanon-2*, Kp. 221—223°, F. des *Semicarbazons* 146°.

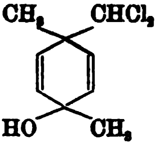
In der vorliegenden Abhandlung gibt Vf. zunächst eine Übersicht über die Haupteigenschaften der Methovinylseitenkette und vergleicht sodann die Glykole, Chlorhydrine u. Äthylenoxyde hinsichtlich der molekularen Umlagerungen, welche diese Körper bei ihren Umwandlungen in Aldehyde oder Ketone erleiden. Die hierbei beobachteten Übereinstimmungen und Abweichungen ermöglichen es, die tetrasubstituierten Derivate, bei denen die Übereinstimmungen die Regel bilden, von den mono-, di- und trisubstituierten Derivaten zu unterscheiden, bei denen die Übereinstimmungen nur Zufall sind. Bei den tetrasubstituierten Derivaten ist die Umwandlung in Keton nur möglich, wenn einer der 4 Substituenten wandert; Vf. schlägt vor, diese Wanderungen *„Pinakolinumlagerungen“* zu nennen. Letztere sind dadurch charakterisiert, daß die Wanderungen hier durchaus notwendig und alle Radikale zum Wandern befähigt sind. Bei den mono-, di- u. trisubstituierten Derivaten liegt in der Struktur keine Notwendigkeit zur Wanderung vor; sie findet hier ausschließlich bei den aromatischen Radikalen — daher die Bezeichnung *„Phenylumlagerung“* — und nur dann statt, wenn in den betreffenden Verbb. der OH-Sauerstoff neben der C_6H_5-Gruppe erhalten bleibt. Als intermediäre Struktur dieser Derivate schlägt Vf. die nebenstehende Formel vor. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10.** 322—78. März.) DÜSTERBEHN.

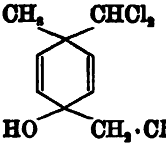


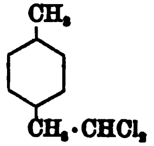
Ernest Barrett u. **Arthur Lapworth**, ***Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und einigen ungesättigten Säuren in wässeriger Lösung.*** Im Gegensatz zu HERZ u. MYLIUS (S. 247) und SUDBOROUGH u. THOMAS (S. 411), die in nicht wss. Lsgg. arbeiteten, haben die Vff. die Additionsgeschwindigkeit von Br an ungesättigte SS. in wss. Lsg. bei 14,9 und 25,5° bei künstlicher Beleuchtung untersucht. Zur Unters. kamen *Zimt-*, *Croton-*, *Benzylidenmalon-* und *β-Monobromzimtsäure.* Äquimolekulare Mengen von Zimtsäure u. Br in 0,001-n. Lsg. vereinigen sich bereits in 30 Sek. vollständig. Auch Crotonsäure wird ähnlich rasch oxydiert. Bei der Benzylidenmalonsäure verläuft die Rk. trimolekular; bei Anwendung des Na-Salzes wird die Geschwindigkeit vergrößert, durch Schwefelsäure und weniger durch KBr verlangsamt. Gegen Ende der Rk. treten Verwicklungen ein, es entstehen HBr u. CO_2. Auch die Anlagerung von Br an die β-Monobromzimtsäure erfolgt sehr rasch, und zwar nach einer Gleichung 2. Grades, wenn HCl oder KCl im Überschuß zugegen sind. Ist dies nicht der Fall, so tritt Zers. des ersten Additionsprod. ein. Beim Na-Salz ist diese sekundäre Rk. noch merklicher als bei der freien S. Bei der stereoisomeren α-Säure absorbiert das Na-Salz das Br viel rascher, als es die freie S. tut. Die Resultate sind nicht vereinbar mit der Annahme, daß die Br_2-Molekel sich vor der Addition in Ionen spaltet. (Proceedings Chem. Soc. **23.** 18 bis 19. [17/1.*].) SACKUR.

K. Auwers, *I. Über Alkylidendihydrobenzolderivate.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 1861. 3902; **38.** 1697; C. **1905.** I. 1641) gezeigt, daß die aus dem Keton I. nach der GRIGNARDschen Rk. entstehenden Alkohole II. und III. leicht W. abspalten und durch wenig beständige Zwischenprodd. hindurch in die Benzolderivate IV. u. V. übergehen. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit

I. 

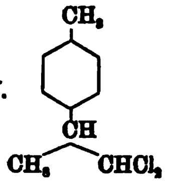
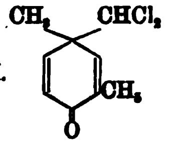
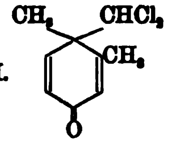
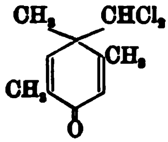
II. 

III. 

IV. 

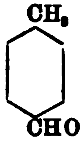
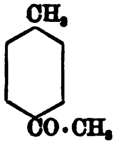
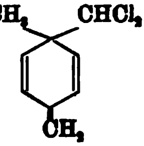
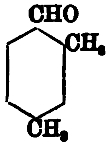
der Konstitutionsaufklärung der genannten labilen Zwischenprodd. und prüft die

Gültigkeit des Reaktionsverlaufs für die homologen Reihen. Es wurde zunächst für das aus p-Methylphenol, Chlf. und Alkali entstehende Ausgangsmaterial (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4207; C. 1903. I. 160) die Konstitution I. dadurch endgültig bewiesen, daß es bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *β-Chlormethacrylsäure* als Spaltungsprod. der primär entstehenden Methyldichlormethylmalonsäure lieferte. Es wurde dann, ausgehend von den homologen Ketonen VI., VII. und VIII., die

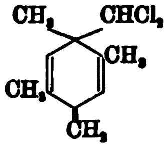
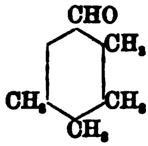
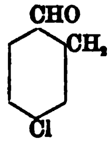
V.  VI.  VII.  VIII. 

Konstitution der unter Anwendung von Methyl- und Äthylmagnesiumjodid entstehenden Endprodd. festgestellt, und zwar in allen Fällen entsprechend den Formeln IV. und V. Die Dichloride wurden zunächst mit alkoh. KOH in die einfach gechlorten Styrole verwandelt u. diese mit $KMnO_4$ zu den um ein Kohlenstoff ärmeren, chlorfreien Aldehyden u. Ketonen (z. B. IX. und X.) oxydiert, u. letztere mit nach anderer Methode dargestellten Präparaten identifiziert. Der Verlauf der Rkk. ist also auch in den homologen Reihen der gleiche.

Es wurden dann die hydroaromatischen Alkohole (II., III. u. Homologe) und ihre Umwandlung in die labilen Zwischenprodd. untersucht. Die Alkohole sind durchweg nicht dauernd haltbar, aber von sehr verschiedener Beständigkeit. Manche — vielleicht alle — Alkohole treten in verschiedenen Modifikationen auf. Vermutlich handelt es sich um stereoisomere Verbb. der cis- und trans-Reihe. Bezüglich der hier gegebenen Zusammenfassung der experimentellen Beobachtung über den Verlauf der Umlagerung muß auf das Original verwiesen werden. Die Konstitution der labilen Zwischenprodd. konnte nach einigen erfolglosen Versuchsreihen durch die Einw. starker H_2SO_4 aufgeklärt werden. Hierbei liefert der Körper XI. den Aldehyd XII. und der homologe Körper XIII. den

IX.  X.  XI.  XII. 

Aldehyd XIV. Diese Rk. ist analog der Umwandlung des Ketons I. durch PCl_5 in den gechlorten Aldehyd XV., die früher (l. c.) beobachtet worden ist, und läßt sich nur aus den Formeln XI. und XIII. nicht aber aus den außerdem noch in Frage kommenden Brückenformeln, wie z. B. XVI. anstatt XI., erklären. Dies

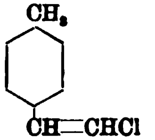
XIII.  XIV.  XV.  XVI.

Resultat wird durch die optische Unters. der Zwischenkörper vollkommen bestätigt. Damit ist die Umwandlung der hydroaromatischen Alkohole endgültig aufgeklärt, doch gilt die Erklärung nur für die p-Reihe, während sich die o-Verbb. ganz anders verhalten.

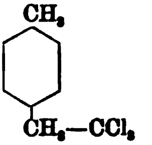
Die so als *Alkylidendihydrobenzole* („*Semibenzolderivate*") aufgeklärten Zwischen-

prodd. zeigen wiederum sehr ungleiche Beständigkeit. Die manchmal im Laufe weniger Stunden, spätestens aber in 2—3 Tagen eintretende Veränderung besteht entweder in der besprochenen Isomerisation zu Benzolderivaten oder in Polymerisation. Vielfach laufen beide Prozesse nebeneinander her. Höhere Temperatur begünstigt die Isomerisation. Die Polymerisationsprodd. sind bimolekular, doch

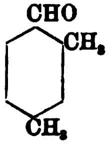
XVII.



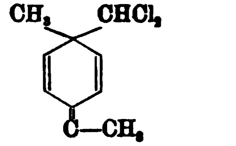
XVIII.



XIX.



XX.



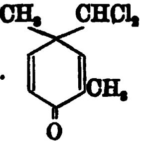
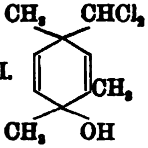
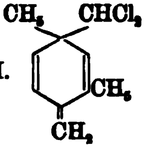
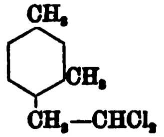
hängen die beiden Moleküle nur lose zusammen. Die Alkylidendihydrobenzolderivate sind farblos. An frisch dargestellten Präparaten wurden dann von **W. A. Roth** die DD., Molekularrefraktion, Molekulardispersion und Dielektrizitätskonstante, von **Langbein** die Verbrennungswärme bestimmt. Die ausführlichen Mitteilungen hierüber müssen im Original nachgelesen werden. (LIEBIGs Ann. **352**. 219—72. 12/3. 1907. [20/10. 1906.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und **M. Hessenland**, *II. Über Alkylidendihydrobenzolderivate aus p-Kresol.* (Die Nummern der Konstitutionsformeln beziehen sich auf vorstehendes Ref.) Bei der Darst. des Ausgangsmaterials, des Ketons I., nach den früher gegebenen Vorschriften (l. c.) entsteht als Nebenprod. *Tri-p-kresylorthoameisensäureester*, $CH(OC_6H_4 \cdot CH_3)_3$. Farblose Prismen aus A., F. 112°; wl. in k. A., Lg. und Bzl., ll. in Ä. u. Chlf. (Fußnote). — *1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol*, $C_9H_{12}OCl_2$ (II.), existiert in zwei Modifikationen. Das aus gewöhnlichem PAe. umkrystallierte Produkt hat den früher angegebenen F. 96°. Nimmt man dagegen niedrigsd. PAe., so erhält man Nadeln vom F. 50°, während aus der Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten derbe Krystalle vom F. 65° hinterbleiben. Dies ist wahrscheinlich der richtige F. der ll. Modifikation. — *1-Methylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_9H_{10}Cl_2$ (XI.). Entsteht aus vorstehender Verb. durch Erwärmen auf 45° (24 Stdn.) unter Einleiten von Wasserstoff. Schwach gelbliches Öl. Polymerisiert sich bald. $D^{14,2}{}_4$. 1,1800. Brechungsindex: $n_D{}^{14,1}$ = 1,55844. Liefert bei 70—80° schnell *1-Methyl-4^2,4^2-dichloräthylbenzol* (IV.), Kp_{14}. 114—116°, Kp_{33}. 129—132°, $D^{14}{}_4$. 1,1734. Brechungsindex: $n_D{}^{14}$ = 1,53940. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *1-Methyl-4^2-chlorvinylbenzol* (XVII.), Kp_{14}. 99—102°, Kp_{30}. 129—132°, $D^{23,7}{}_4$. 1,0565. Brechungsindex: $n_D{}^{23,6}$ = 1,56635. Durch Oxydation des *p-Methyldichlormethylketodihydrobenzols* (I.) mit $KMnO_4$ entstand *β-Chlormethacrylsäure*, $ClCH{=}C(CH_3){-}CO_2H$ (s. vorstehendes Ref.). Läßt man auf das 1-Methylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol (XI.) in CCl_4 unter Kühlung vorsichtig Chlor einwirken, so entsteht ein *Trichlorid* $C_9H_9Cl_3$ vom Kp_9. 135—142°, das vielleicht die Verb. XVIII. darstellt, da es beim Kochen mit alkoh. KOH *p-Tolylessigsäure* liefert. Schüttelt man 1-Methylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol mit 80—90° warmer 80%ig. H_2SO_4, so entsteht *m-Xylylaldehyd* (XIX.), hellgelbes Öl. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}ON_3$. Prismen aus verd. Eg., F. 225—227°.

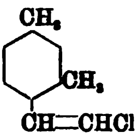
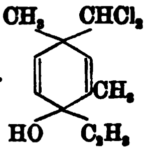
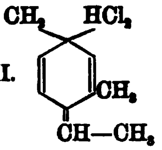
Analog dem vorher beschriebenen niedrigeren Homologen entsteht *1-Äthylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol* (XX.) aus dem Alkohol III. Ziemlich stark gelb gefärbtes Öl. Zweckmäßiger bewirkt man die Wasserabspaltung durch Schütteln mit wasserfreier Ameisensäure. $D^{15,3}{}_4$. 1,1696. Brechungsindex: $n_D{}^{15,3}$ = 1,56343. Lagert sich um in *1-Methyl-4^2,4^2-dichlorisopropylbenzol* (V.), Kp_{19}. 123—125°, Kp_{21}. 126—128°, $D^{14,6}{}_4$. 1,1534. Brechungsindex: $n_D{}^{14,6}$ = 1,53732. Das daraus dargestellte *1-Methyl-4^2-chlorisopropenylbenzol* zeigte Kp_{10}. 106—108°, Kp_{15}. 111—114°,

D$^{22}_{4}$. 1,0533. Brechungsindex: n_D^{22} = 1,55494. (LIEBIGs Ann. 352. 273—87. 12/3. 1907. [20/10. 1906.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

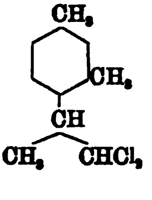
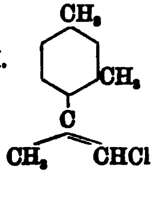
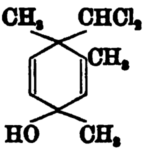
K. Auwers und **A. Köckritz**, *III. Alkylidendihydrobenzolderivate aus as-m-Xylenol, as-o-Xylenol und Pseudocumenol.* Die Ausgangsmaterialien wurden im wesentlichen nach der Vorschrift von AUWERS u. KEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4212; C. 1903. I. 160) dargestellt. Derivate des as-m-Xylenols. Aus dem Keton I. (10,2 g) wurde mit Magnesiumjodmethyl (aus 2,4 g Mg und 16,5 g CH_3J) in Ä. — *1,2,4-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol*, $C_{10}H_{14}OCl_2$ (II.) erhalten. Monokline Prismen aus niedrig sd. PAe.; F. 82—83°. Liefert beim Erwärmen auf 45° *1-Methylen-2,4-dimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{10}H_{12}Cl_2$ (III.). Rötliches Öl, das sich bald verändert. Liefert bei 80—90°: *1,3-Dimethyl-4^2,4^2,dichloräthylbenzol*, $C_{10}H_{12}Cl_2$ (IV.). Farbloses Öl. Kp_{12}. 124—126°; Kp_{17}. 136—138°; D$^{14,3}_{4}$. 1,1507. Brechungsindex: $n_D^{14,1}$ = 1,54128. Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht daraus *1,3-Dimethyl-4^2-chlorvinylbenzol*, $C_{10}H_{11}Cl$ (V.). Farbloses Öl. Kp_{14}. 117—120°; $D_4^{23,9}$. 1,0466. Brechungsindex: $n_D^{23,9}$ = 1,56351. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *m-Xylylaldehyd*.

I.  II.  III.  IV. 

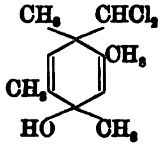
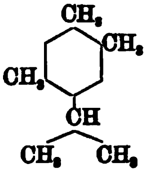
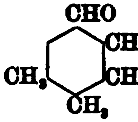
1-Äthyl-2,4-dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol, $C_{11}H_{16}OCl_2$ (VI.). Entsteht analog dem niedrigeren Homologen aus 10,2 g Keton, 300 ccm Ä., 2,4 g Magnesium und 18 g Jodäthyl. Nädelchen oder monokline Prismen aus PAe.; F. 85—85,5°. Ist relativ beständig. Liefert beim Schütteln mit Ameisensäure *1-Äthylen-2,4-dimethyl-4-dichlormethyl-dihydrobenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (VII.). Farbloses Öl. D$^{22,9}_{4}$. 1,1412. Brechungsindex: $n_D^{22,9}$ = 1,55917. Aus den Mutterlaugen des Alkohols erhält man durch Erhitzen auf 120°. — *1,3-Dimethyl-4^2,4^2-dichlorisopropylbenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (VIII.). Farbloses Öl. Kp_{11}. 135—137°; Kp_{16}. 143—144°; D$^{14,0}_{4}$. 1,1396. Brechungsindex: n_D^{15} = 1,53829. — *1,3-Dimethyl-4^2-chlorisopropenylbenzol*, $C_{11}H_{13}Cl$ (IX.), entsteht aus dem Chlorid durch 24-stünd. Kochen mit alkoh. KOH. Farb-

V.  VI.  VII. 

loses Öl. Kp_{16}. 112—114°; Kp_{24}. 124—125°. — *Polymeres 1-Äthylen-2,4-dimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{22}H_{28}Cl_4$, entsteht, wenn man 1-Äthyl-2,4-dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol bei Winterkälte 4 Monate stehen läßt. Blättchen aus A.; F. ca. 183—184°. Entsteht rascher auch aus dem mit Ameisensäure erhaltenen Zwischenprodukt.

VIII.  IX.  X. 

Derivate des as-o-Xylenols. *1,3,4-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol*, $C_{10}H_{14}OCl_2$ (X.). Entsteht analog der isomeren Verb. der m-Reihe. Monokline Prismen aus PAe.; F. 79,5°. Riecht campherähnlich. Die Wasserabspaltung durch Erwärmen oder durch Ameisensäure gelang hier nicht. — *1,2-Dimethyl-4^2,4^2-dichloräthylbenzol*, $C_{10}H_{12}Cl_2$ (Konstitution analog IV.). Farbloses Öl. Kp_9. 126 bis 128°; Kp_{11}. 134—136°; $D^{14,2}_4$. 1,1513. Brechungsindex: $n_D^{14,2}$ = 1,54144. — *1,2-Dimethyl-4^1-chlorvinylbenzol*, $C_{10}H_{11}Cl$ (Konstitution analog V.). Farbloses Öl. Kp_{14}. 126—128°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *o-Xylylaldehyd*. — *Polymeres 1-Methylen-3,4-dimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{20}H_{24}Cl_4$. Entsteht langsam aus 1,3,4-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol. Flache Prismen aus A.; F. 153—154° nach vorhergehendem Erweichen. — *1-Äthyl-3,4-dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol* (Konstitution analog VI.). Öl, das nicht erstarrte. — *1-Äthylen-3,4-dimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (Konstitution analog VII.). Aus voriger Verb. bei 25°. Konnte nicht rein erhalten werden. D^{19}_4. 1,1761. Liefert bei 85° *1,2-Dimethyl-4^1,4^1-dichlorisopropylbenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (Konstitution analog VIII.). Wasserhelles Öl. Kp_{14}. 135—140°; $D^{20,5}_4$. 1,1352. Brechungsindex: $n_D^{20,5}$ = 1,53860. Aus der Dichlorverb. entsteht durch Kochen mit alkoh. KOH *1,2-Dimethyl-4^1-chlorisopropenylbenzol*, $C_{11}H_{13}Cl$ (Konstitution analog IX.). Farbloses Öl. Kp_{14}. 128°; F. ca. 22°; $D^{22,8}_4$. 1,0490. Brechungsindex: $n_D^{22,8}$ = 1,55745. Liefert bei der Oxydation *1,2-Dimethyl-4-acetophenon*.

XI.  XII.  XIII. 

Derivate des Pseudocumenols. *1,2,4,5-Tetramethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol*, $C_{11}H_{16}OCl_2$ (XI.). Entsteht analog 1,2,4-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol. Nadeln aus PAe.; F. 76—78°; sll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit rauchender HNO_3 erst dunkelblaue, dann carminrote Farbe. — *1-Methylen-2,4,5-trimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (Konstitution analog III.). Aus voriger Verb. durch andauerndes Erwärmen auf 45° oder mit Ameisensäure. D^{14}_4. 1,1484. Brechungsindex: n_D^{14} = 1,56096. — *1,2,5-Trimethyl-4^2,4^2-dichloräthylbenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (Konstitution analog IV.). Aus voriger Verb. bei 80—90°. Farbloses Öl, das in der Kälte erstarrt; F. 22°; Kp_{10}. 134—136°; Kp_{13}. 143—145°; D^{16}_4. 1,1344. Brechungsindex: n_D^{16} = 1,54252. — *1,2,5-Trimethyl-4^1-chlorvinylbenzol*, $C_{11}H_{13}Cl$ (Konstitution analog V.). Farbloses Öl. Kp_{15}. 133 bis 134°; $D^{21,8}_4$. 1,0429. Brechungsindex: $n_D^{21,8}$ = 1,56680. Liefert bei der Oxydation *1,2,5-Trimethylbenzaldehyd-4*. Die mit Äthylmagnesiumjodid entstehenden Alkohol- und Äthylenverb. wurden nicht rein erhalten. — *1,2,5-Trimethyl-4^1,4^1-dichlorisopropylbenzol*, $C_{12}H_{16}Cl_2$ (Konstitution analog VIII.). Krystalle aus PAe. oder Methylalkohol; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; F. 43—44°. Kp_{10}. 135—137°; Kp_{16}. 155—157°; D^{15}_4. 1,1321. Brechungsindex: n_D^{15} = 1,54023. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH langsam *1,2,5-Trimethyl-4^1-chlorisopropenylbenzol*, $C_{12}H_{15}Cl$ (Konstitution analog IX.). Farbloses Öl. Kp_{16}. 126—127°; Kp_{24}. 131—133°; D^{20}_4. 1,0341. Brechungsindex: n_D^{20} = 1,54182. Liefert bei der Oxydation *1,2,5-Trimethylacetophenon-4*. — *1,2,5-Trimethyl-4-isopropylbenzol*, $C_{12}H_{18}$ (XII.), entsteht aus dem 1,2,5-Trimethyl-4^1,4^1-dichlorisopropylbenzol durch zweimalige Reduktion mit Natrium und sd. A. Kp. 221,5—223,5°; D^{21}_4. 0,8795. Brechungsindex: n_D^{21} = 1,50648. — *Polymeres 1-Methylen-2,4,5-trimethyl-4-dichlormethyldihydrobenzol*, $C_{22}H_{28}Cl_4$.

Entsteht ziemlich rasch aus dem monomolekularen Körper. Nadeln aus A.; F. unscharf 132—138° (s. weiter unten); ll. in Bzl., Eg. und h. A., wl. in Lg. u. Methylalkohol. Wird durch Kochen mit A. anscheinend dissoziiert. Bei den vergeblichen Verss., die Verb. zu oxydieren, wurde die polymere Verb. zurückerhalten, doch war der F. dann 151—157°. Bei der Reduktion mit Natrium und sd. A. entsteht *Durol*. Trägt man 15 g des polymeren oder des monomeren Körpers unter Kühlung in 150 g konz. H_2SO_4 ein, so entsteht wider Erwarten *Prehnitolcarbonsäurealdehyd* (XIII.). F. 39°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$. Nadeln aus A.; F. 229—230°. Bei Gelegenheit der Identifizierung dieses Körpers wurde gefunden, daß *Prehnitolcarbonsäure* bei der Nitrierung CO_2 abspaltet und *Dinitroprehnitol*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, liefert. F. 176°. (LIEBIGs Ann. **352**. 288—321. 12/3. 1907. [20/10. 1906.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

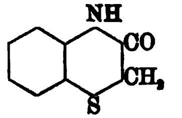
P. Friedländer, *Über Thionaphthenderivate und Thioindigo* (zum Teil mit **G. Müller**, **A. Chwala** und **Laske**). Vorläufige Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1060; C. **1906**. I. 1498. Den Oxythionaphthenderivaten werden noch die entsprechenden Aminothionaphthenverbb. angereiht.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *o-Rhodanbenzoesäure*, $C_6H_4(SCN)\cdot(CO_2H)$, trägt man eine konz. Lsg. von Diazobenzoesäure aus 10 g Anthranilsäure, $2^1/_2$ Mol. HCl und $NaNO_2$ in ein mit wenig W. angerührte, 70° warme Mischung von Kupferrhodanür (aus 20 g $CuSO_4$) u. 20 g Rhodankalium. Schwach gelbliche Nädelchen (aus A.), F. 154—155° unter Zers.; fast unl. in k., wl. in h. W., wl. in k. Chlf. und Xylol, ll. in A. u. Eg. — Ag-Salz, weiße Flocken, wird beim Stehen braun. — Der *Methylester* entsteht durch Schütteln der sodaalkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; farblose Nädelchen (aus CH_3OH), F. 76—77°; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Die Reinigung der *Thiosalicylsäure* läßt sich über den *Methylester* bewerkstelligen, der mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, einen an Anthranilsäuremethylester erinnernden Geruch hat und auch durch längeres Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. von Rhodanbenzoesäure entsteht. Der *Äthylester* ist mit Wasserdampf schwerer flüchtig. — *Methylthiosalicylsäure*, $C_6H_4\cdot(SCH_3)\cdot CO_2H$, entsteht aus Thiosalicylsäure und Dimethylsulfat in w. NaOH-Lsg.; feine, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 164°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in k. W. und Lg., sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Ihr *Methylester* bildet farblose Nadeln, F. 71°; nicht leicht flüchtig mit Wasserdampf, riecht schwach nach Anthranilsäuremethylester. — Zur Darst. von *Phenylthioglykolcarbonsäure* erwärmt man Thiosalicylsäure und Chloressigsäure in alkal. Lsg. kurze Zeit auf 80—90°; weiße Nädelchen (aus Essigester), F. 216—217° unter Rotfärbung und Zers.; ll. in A., Eg., Aceton und Essigester, zll. in h. W.), wenig l. in Ä., fast unl. in k. Benzol-KW-stoffen, Lg. und Nitrobenzol; l. in Natriumacetat. — *Monomethylester*, $C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)$. aus Thiosalicylsäuremethylester und Chloressigsäure in alkal. Lsg. bei 50—60°; Krystalle (aus h. W., F. 151°; wl. in k. W., ll. in h. W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ag-Salz, gelatinöser Nd., zll. in h. W. — Analog entsteht der *Monoäthylester*, F. 137°. — *Dimethylester*, $C_6H_4\cdot(CO_2CH_3)(S\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3)$, aus Phenylthioglykolcarbonsäure oder ihrem Monomethylester mit CH_3OH und HCl; wasserhelle, dicke Tafeln (aus CH_3OH), F. 52°; unl. in W., sll. in CH_3OH. — *Diäthylester*, alkaliunl. Öl. — Die Darst. der Phenylthioglykolcarbonsäure kann auch über die entsprechende *Thioglykolsäurediazoverb. der Anthranilsäure*, $C_6H_4(CO_2H)(N_2\cdot SCH_2\cdot CO_2H)$, erfolgen; letztere entsteht aus diazolierter Anthranilsäure und Thioglykolsäure; goldgelbe Nadeln (aus Ä. oder Lg.), auch aus W. von 50—60° umkrystallisierbar; ll. in Ä., Essigester, Aceton u. Nitrobenzol, wl. in Bzl., Lg. und Chlf.; auch trocken nur wenig explosiv. Starke Säure,

in der Kälte zunächst unverändert l. in Alkalien u. Natriumacetat. Beim Erhitzen mit W. oder wasserfreien Lösungsmitteln entsteht Phenylthioglykolcarbonsäure.

Beim Erhitzen von Phenylthioglykolcarbonsäure auf ihren F., in hochsiedenden Lösungsmitteln oder mit Kondensationsmitteln, z. B. Essigsäureanhydrid, entsteht direkt Oxythionaphthen; die CO_2H-Gruppe bleibt dagegen erhalten, wenn man die Wasserabspaltung bei Ggw. von Alkalien bewirkt oder von den Estern ausgeht. *Oxythionaphthencarbonsäure* bildet weiße Flocken, swl. in k. W., ll. in A. und Eg.; verliert beim Trocknen oder Kochen mit W. CO_2. Die Salze oxydieren sich an der Luft unter Rotfärbung. Na-Salz, körnig-krystallinischer Nd., fast unl. in h. NaOH. — Beständig ist der *Methylester*, $C_6H_4{<}{}^{C(OH)}_{S}{>}C\cdot CO_2CH_3$, aus dem Dimethylester der Phenylthioglykolcarbonsäure mit Na-Alkoholat; Blättchen (aus verd. A.), F. 104°; unl. in W., ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Ätzalkalien, unl. in NH_3. — *Oxythionaphthen*, lange Nadeln (aus h. W.), wl. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln, weniger l. in PAe.; kondensiert sich beim Erhitzen, auch im Vakuum. — *Methyläther*, $C_6H_4{<}{}^{C(OCH_3)}_{S}{>}CH$, aus der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; mit Wasserdampf leicht flüchtiges, nach α-Naphtholmethyläther riechendes Öl, Kp. 260—261°. Gibt mit Pikrinsäure eine Verb. vom F. 112°, braunrote Nadeln (aus A.).

Über Aminothionaphthenderivate (mit A. Laske). Als Ausgangsmaterial diente *Ketodihydrobenzothiazin* (I.) (vgl. Unger, Graff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2389; C. **97**. II. 1140), dessen Konstitution die Vff. durch Darst. aus o-Nitrophenylthioglykolsäure sicher stellten. Zur Darst. reduziert man 50 g o-Anilindisulfid mit Zinkstaub u. S. und erwärmt die alkal. Lsg. des entstandenen *o-Aminophenylmercaptans* mit einer neutralisierten Lsg. von Chloressigsäure. Das Andydrid I. führt man durch sd., konz. NaOH in die freie *o-Aminophenylthioglykolsäure* über; farblose Nädelchen, l. in HCl zu der Verb. $C_6H_4(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)(NH_2\cdot HCl)$, die sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch wieder anhydrisiert. Mit HNO_2 liefert sie eine Diazoverb., die beim Kochen Oxyphenylthioglykolsäure, mit alkal.

I. 
II.
III.

β-Naphthollsg. einen roten Azofarbstoff, mit Kupferchlorür o-Chlorphenylthioglykolsäure gibt; mit $CuSO_4$ und KCN erhält man aus der möglichst neutralen Diazolsg. *o-Cyanphenylthioglykolsäure*, $C_9H_7O_2NS = C_6H_4(CN)(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)$, welche man vom Kupfercyanür durch Extrahieren mit Xylol oder Lösen des letzteren in starker HCl trennt. Feine, schwach gelbliche Nadeln, F. 140°; wl. in k., leichter l. in h. W., Lg. u. Benzol-KW-stoffen; ll. in A., Ä. und Eg. — Der *Methylester*, $C_6H_4(CN)\cdot(S\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3)$, entsteht mit Dimethylsulfat in Dicarbonatlsg.; weiße Nädelchen, F. 87—88°. — Beim Erwärmen mit verd. Alkalien gibt die Säure, die gegen w., konz. H_2SO_4 und sd., konz. HCl resistent ist, glatt *α-Aminothionaphthencarbonsäure*, $C_9H_7O_2NS$ = II.; derbe, etwas bräunliche Nadeln (aus Ä.-Lg.), zers. sich bei 140 bis 146° unter Entw. von CO_2 und etwas NH_3; l. in Essigester und A.; die verd. Lsgg. fluorescieren intensiv blauviolett. — $Ba(C_9H_6O_2NS)_2$, silberglänzende Blättchen. — Während die Salze ziemlich hitzebeständig sind, ist die freie S. schon unter 100° sehr unbeständig; mit sd. verd. HCl oder H_2SO_4 zers. sie sich rasch unter B. von Thioindoxyl. Mit sd. W. verwandelt sie sich in ein fast farbloses Öl; setzt man nach dessen B. überschüssige NaOH zu und destilliert mit Wasser-

dampf, so erhält man *Aminothionaphthen* = III.; dieses verharzt an der Luft, ist wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren. Das Sulfat bildet swl. Blättchen, das Hydrochlorid silberglänzende, ll. Blättchen, das Chloroglutinat gelbrote Prismen. — Die *Acetylverb.* $C_{10}H_9ONS$, entsteht durch Schütteln der wss. Suspension der Base mit Essigsäureanhydrid oder durch Zers. der Aminocarbonsäure mit sd. A. und Acetylieren des Rückstandes; farblose, glänzende Blättchen (aus CH_3OH) oder lange Nadeln (aus viel h. W.), F. 169°. — Die Base gibt in Essigsäure mit wenig HNO_2 eine rotstichigere Färbung als α-Naphthylamin; die NH_2-Gruppe wird im Vergleich zu diesem durch verd. wss. SS. bedeutend leichter unter B. von Thioindoxyl durch OH ersetzt. (LIEBIGs Ann. **351**. 390—420. 22/2. 1907. [18/6. 1906.] [Aus d. LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

A. Johnsen, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen.* *Jodmethylat des Pyrazols* (KNORR-Jena Darsteller). Formel 1. Aus A. rhombisch, 0,73324 : 1 : 1,09521, Tafeln, Spaltbarkeit vollkommen nach {010}, gut nach {100}. — *Monofurfuroylhydrophenanthrenchinon* (ROERDANZ Darsteller), Formel 2, F. 193°, aus Eg. tetragonale Säulen, 1 : 0,3111, starke, positive Doppelbrechung. — *Cam-*

1. $\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot J\cdot N\text{———}N \\ HC{=}CH{-}CH\end{array}$ 2. $\begin{array}{l}C_6H_4{-}COH \\ C_6H_4{-}CO{-}OC{-}C_4H_3O\end{array}$ 3. $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}NOH + H_2O$

phorylhydroxylamin, aktiv, a. (EHLERT Darsteller), Formel 3, F. 225°, aus W. rhombisch-hemiedrische Säulen, 1,03733 : 1 : 0,54927, rechtsdrehend. — b. (LOSSEN Darsteller), 1,04263 : 1 : 0,560986, sonst wie a. — *Äthylester des Camphorylhydroxylamins*, aktiv (LOSSEN Darsteller), Formel 4, F. 58°. Aus Petroläther monoklin-hemimorphe Säulen, 1,38948 : 1 : 0,58699, β = 75° 50′, gute Spaltbarkeit nach {100}, anscheinend pyroelektrisch, rechtsdrehend. Von PLENSKE dargestellte Krystalle waren tafelig und verzwillingt nach {001}. — *Monobromäpfelsäure*, inaktiv (DÜCK und LEOPOLD Darsteller), Formel 5, F. 134°, aus Ä. + Chlf. monoklin, 1,33339 : 1 : 0,88628, β = 76° 26′, gute Spaltbarkeit nach {100} und {$\bar{1}$01}. — *Isomonobrom-*

4. $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}NOC_2H_5$ 5. $\begin{array}{l}Br\cdot H{-}C{-}COOH \\ COOH{-}C{-}H\cdot OH\end{array}$ 6. $\begin{array}{l}Br\cdot H{-}C{-}COOH \\ H\cdot HO{-}C{-}COOH\end{array} + H_2O$

äpfelsäure, inaktiv (LEOPOLD Darsteller), Formel 6. Aus Ä. + Chlf. monoklin, 1,62656 : 1 : 1,36081, β = 44° 7′. — *Monochloräpfelsäure*, inaktiv (SCHÖRK, NIERENHEIM u. LEOPOLD Darsteller), Formel 7. Aus Ä. + Chlf. monoklin, 1,29415 : 1 : 0,84904, β = 77° 36′. — *Oxycitraconsäure* (BOGDAHN Darsteller), Formel 8, F. 160°. Aus W. monokline Säulen, 0,98179 : 1 : 1,13924, β = 52° 21′.

7. $\begin{array}{l}Cl\cdot H{-}C{-}COOH \\ COOH{-}C{-}H\cdot OH\end{array}$ 8. $CH_3\cdot COOH{-}C{=}C{-}C\cdot H\cdot COOH$ (mit O-Brücke) $+ H_2O$

α-Bromcitramalsäure, inaktiv (BOGDAHN Darsteller), Formel 9, F. 104°. Aus Chlf. + wenig Ä., monoklin (?), gewölbte Tafeln nach der Basis, sehr hygroskopisch. — *β-Bromcitramalsäure*, inaktiv (*Hydrobromoxycitraconsäure* (BOGDAHN Darsteller), Formel 10, F. 156°. Aus HBr. Monokline (?), krumme, gipsähnliche Täfelchen. — *Chlorcitramalsäure* (GLÜCKSMANN Darsteller), Formel 11, F. 139°. Aus Ä. + Bzl. monokline, gestreckte Tafeln, 1,68973 : 1 : 1,01091, β = 85° 21′. — *Platodiäthyl-*

9. $\begin{array}{l}CH_3\cdot OH{-}C{-}COOH \\ H\cdot Br{-}C{-}COOH\end{array}$ 10. $\begin{array}{l}CH_3\cdot Br{-}C{-}COOH \\ H\cdot OH{-}C{-}COOH\end{array}$ 11. $\begin{array}{l}CH_3\cdot OH{-}C{-}COOH \\ H\cdot Cl{-}C{-}COOH\end{array}$

aminchlorid (-hydrat), $PtCl_2\cdot 4C_2H_7N\cdot 2H_2O$ (WOLFRAM Darsteller), F. 178° nach

vorherigem H_2O-Verlust. Aus W. tetragonale Säulen. 1 : 0,300 87. Einachsig positiv. — *Platodiäthylaminchlorid (-anhydrid)*, $PtCl_2 \cdot 4C_2H_7N$ (WOLFRAM Darsteller). Aus W. rhombische Säulen, 0,914 72 : 1 : 0,690 84. — *Platodiäthylaminbromid*, $PtBr_2 \cdot 4C_2H_7N$ (WOLFRAM Darsteller). Aus W. monokline Säulen, 1,188 58 : 1 : 0,955 50, β = 66° 21′. Basische Spaltbarkeit, Pleochroismus feuerrot-citronengelb. — *Platodiäthylaminnitrat*, $Pt(NO_3)_2 \cdot 4C_2H_7N$ (WOLFRAM Darsteller). Aus W. anscheinend tetragonal, basische Spaltbarkeit, starker Pleochroismus: blutrot-citronengelb. — *Benzoylcamphorylhydroxylamin*, aktiv (PLENSKE Darsteller), Formel 12, F. 139°, aus Ä. monoklin-hemimorph, 0,682 90 : 1 : 0,540 65, β = 79° 21′, optisch-positiv, Lsg. in Ä. optisch-aktiv, $[\alpha]_D^{21}$ = +7,27°. — *o-Chlorphenol-p-sulfosaures Kalium*, $C_6H_3 \cdot OH^1 \cdot KSO_3^4 \cdot Cl^2 + {}^1/_2 H_2O$ (FINK Darsteller). Aus W. monoklin, 1,047 50 : 1 : 1,796 21, β = 39° 11′. — *Monobromstrychnin*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, F. 221°. Die Abweichungen in den seitherigen Angaben erklären sich aus verschieden gewählten Aufstellungen, die gestreckten Tafeln sind nach Vf. alle rhombisch, 0,419 34 : 1 : 0,683 00, optisch-negativ. — *Succinylhydroxylamin* (STAFFELSTEIN Darsteller), Formel 13, F. 87°. Aus Aceton + Ä. monokline Tafeln, 1,991 68 : 1 : 403 97, β = 74° 54′. — *α-Methyl-*

12. $C_8H_{14}\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NOC_6H_5CO$ 13. $C_2H_4\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NOH$ 14. $\begin{matrix} COOH \cdot H—C—H \\ COOH \cdot HO—C—CH_3 \end{matrix}$

äpfelsäure, inaktiv (GLÜCKSMANN Darsteller), Formel 14, F. 119°. Aus Essigäther monokline, nach b gestreckte Säulen, 1,958 28 : 1 : 1,880 01, β = 71° 56′. — *β-Methyläpfelsäure*, inaktiv (GLÜCKSMANN Darsteller), Formel 15, F. 123°. Aus Essigäther triklin (?), sehr hygroskopisch. — *Tetraphenylenbernsteinsäuremethylester*, $CH_3OOC—C(C_6H_4)_2—C(C_6H_4)_2—COOCH_3$ (TÜRKHEIM Darsteller), F. 237—238°. Aus Eg. monokline Tafeln, β = 79° 56′. — *Isobrommetacrylsäure*, $CHBr{=}CCH_3—COOH$, F. 195° (DORNO Darsteller). Aus CS_2 monokline Tafeln, 1,835 04 : 1 : 780 83, β = 49° 49′. — *Chloralsulfhydrat*, $C_4H_4Cl_6S$ (SIELMANN Darsteller), F. 127—128°. Aus Bzl. + Chlf. monokline Tafeln, 0,884 10 : 1 : 0,726 85, β = 51° 36′, Zwiebelgeruch. — Die angeführten Verbb. wurden in Königsberg zum Zweck von Dissertationen dargestellt. (N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 89—106. 6/4. Königsberg.)

15. $\begin{matrix} COOH \cdot H—C—CH_3 \\ COOH \cdot H—C—OH \end{matrix}$

HAZARD.

Hans Meyer u. **Richard Turnau**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.* (Vgl. H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **25**. 1199; C. **1905**. I. 381; BESTHORN u. IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2127; **39**. 2329; C. **1905**. II. 261; **1906**. II. 437.) Die Vff. konnten bei nochmaliger Prüfung die Beobachtungen H. MEYERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2488; C. **1905**. II. 636) bestätigen u. die Meinung BESTHORNS u. IBELES, H. MEYERS, Chinaldinsäureanhydrid sei als Chlorhydrid des Chinaldinsäureanhydrids anzusprechen, als gegenstandlos erweisen. Bei Einw. von Thionylchlorid — gleichgültig, ob reinem, einmal oder mehrmals destilliertem — auf Chinaldinsäure — gleichgültig, ob man von krystallwasserhaltiger oder getrockneter, ob man von freier Säure oder dem Chlorhydrid oder Nitrat ausgeht — geht die Chinaldinsäure jedesmal vollständig in Lsg. Läßt man den Rückstand (nach Abdest. der Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids) im Vakuumexsiccator über Ätzkali stehen, so gelingt es in keinem Falle, das Thionylchlorid vollständig zu entfernen. Dieses rohe, citronengelbe Chinaldinsäurechlorid wurde mit 300 Tln. Ä. gekocht; es löste sich nur bei den ersten Auskochungen etwas in Ä.; die Lsg. schied beim Stehen farblose Nädelchen vom F. des reinen unl. Chlorids von H. MEYER aus. Das Filtrat hiervon reagierte weder mit NH_3, noch mit Methylalkohol unter B. von Chinaldinsäurederivaten. Dagegen ließ sich

das in Ä. ungelöst gebliebene glatt in Amid, resp. Ester der Chinaldinsäure verwandeln. Dies drängt die Vff. zur Annahme, daß nur der Gehalt an Thionylchlorid einem Teile des Chinaldinsäurechlorids zur Löslichkeit in Ä. verhilft; wird der letzte Rest davon durch den Ä. extrahiert, so hört auch die Ätherlöslichkeit auf. Die Vff. konnten diesen Schluß durch ein zweites, zur *Isolierung von Säurechloriden* überhaupt wertvolles Verf. stützen. Wasserfreie *Ameisensäure* wirkt auf Säurechloride, gewöhnlich erst in der Wärme, nach der Gleichung:

$$RCOCl + HCOOH = R \cdot COOH + CO + HCl.$$

Mit Thionylchlorid reagiert Ameisensäure analog, aber viel energischer, schon unterhalb des Schmelzpunktes der S. Hat man ein Gemisch von Thionylchlorid u. organischem Säurechlorid, so kann man, wenn man Temperatursteigerung vermeidet, Thionylchlorid vollkommen entfernen (als SO_2 u. HCl), ehe das organische Chlorid angegriffen wird; überschüssige Ameisensäure kann man leicht im Vakuum vertreiben, höchstens wird eine Spur freier organischer Säure gebildet. Das Verf. tut auch gute Dienste, um schwer krystallisierbare Säurechloride, besonders Säurechloride, die ein Erhitzen auf höhere Temperatur nicht vertragen, zum Krystallisieren zu bringen. — Befreiten die Vff. das rohe Chinaldinsäurechlorid so von Thionylchlorid durch Zutropfen reiner Ameisensäure, so ging beim Auskochen mit Ä. keine Spur von Chlorid in Lsg. — Daß das Chlorid von H. Meyer nicht das Chlorhydrid des Chinaldinsäureanhydrids ist, erhellt daraus, daß aus der Substanz 80% Ester u. mindestens 75% Amid der Säure entstehen.

Experimenteller Teil. Zur *Darst. von Chinaldinsäure* erhitzt man zweckmäßig nur 4 Stunden. Zur Isolierung der freien S. aus dem Chinaldinsäurenitrat setzen die Vff. dem Salz die nach der Gleichung:

$$R \cdot CO_2H \cdot HNO_3 + NaOH = RCO_2H + NaNO_3 + H_2O$$

einem Äquivalent entsprechende Menge Alkali zu. Diese Methode ist eine allgemeine zur *Isolierung von Pyridin(Chinolin)carbonsäuren* aus ihren Säuresalzen. Die Vff. lösten z. B. eine gewogene Menge Chinaldinsäurechlorhydrid in möglichst wenig W., neutralisierten die Hälfte der Fl. u. setzten die andere Hälfte zu; die Hauptmenge der Chinaldinsäure krystallisiert sofort aus, der Rest kann durch Konzentrieren gewonnen werden. Ist die organische S. in W. zu leicht löslich, um sich vom anorganischen Salz bequem abtrennen zu lassen (Picolinsäure, α'-Methylpicolinsäure), so wird sie meist von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Liegen leicht dissoziierbare Salze vor, die schon beim Trocknen einen Teil ihrer Mineralsäuren verlieren, so löst man das ungewogene Salz in möglichst wenig W. auf und neutralisiert mit verd. Lauge, während man Strichproben auf empfindliches Kongopapier bis zum Verschwinden der Blaufärbung macht. — *Chinaldinsäurenitrat* läßt sich durch wiederholtes Eindampfen mit HCl vollständig in das Chlorhydrid verwandeln. (Monatshefte f. Chemie **28**. 153—62. 24/3. [17/1.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) Bloch.

Thomas Maben, *Adrenalin, das wirksame Prinzip der Nebennieren.* Vf. bespricht die Literatur über das wirksame Prinzip der Nebennieren und fordert, daß man es aus Prioritätsgründen nach Takamine Adrenalin nennt. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 388—90. 30/3.) Leimbach.

Siegmund Fränkel, *Über Chondroitinschwefelsäure.* Bei der Hydrolyse des *chondroitinschwefelsauren Kupfers* mit verd. SS. erhält man leicht Chondrosinkupfer; dieses, sowie das daraus erhaltene Chondrosin geben im Gegensatz zu Orgler u. Neuberg (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 407; C. **1903**. I. 1146) sehr leicht mit Phloro-

glucin und HCl, sowie mit Orcin und HCl mit und ohne $FeCl_3$ die auf einen Glucuronsäurekomplex deutenden Rkk. Durch Aufspaltung des Chondrosins wurde eine leicht zersetzliche S. erhalten, vermutlich Aminoglucuronsäure, die wahrscheinlich mit der Hexosaminsäure von ORGLER u. NEUBERG in Beziehung steht. Anscheinend liegen dem Chondrosin eine Aminoglucuronsäure und der einem sehr labilen Zucker angehörige, leichter als erstere aufspaltbaren Komplex $C_6H_{12}O_6$ zugrunde. 70%ige H_2SO_4 gibt mit chondroitinschwefelsaurem Cu in der Kälte das nicht reduzierende „einfach entmethylierte Chondroitin", bei mäßiger Wärme und längerer Einw. eine stark reduzierende Verb., $C_{10}H_{19}O_9N$, die aus Chondrosin durch Absprengung der Gruppe $C_2H_2O_2$ entsteht.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *einfach entacetylierten Chondroitins*, $C_{16}H_{29}O_{16}N = C_{18}H_{25}O_{13}N + 3H_2O$, behandelt man 10 g chondroitinschwefelsaures Kupfer während 48 Stdn. mit 70%ig. H_2SO_4; klebriger Nd. (aus W.-A.), l. in absol. A., daraus durch Ä. fällbar; sll. in W. mit stark saurer Rk. Reduziert nur spurenweise nach längerem Kochen mit W., stark schon nach kurzem Kochen mit verd. H_2SO_4. — $Ba \cdot C_{16}H_{21}O_{13}N + 5H_2O$: weißer Nd. — *Basische Cu-Salze des Chondrosins* entstehen durch 8-stündige Hydrolyse von chondroitinschwefelsaurem Cu mit 10%ig. H_2SO_4, Sättigen mit $BaCO_3$, Einengen im Vakuum u. Fällen mit CH_3OH; lichtblaue, luftbeständige Körper (aus W.-CH_3OH), wahrscheinlich Gemenge des basischen Cu-Salzes mit Kupferhydroxyd. — Durch 4-tägige Behandlung von chondroitinschwefelsaurem Cu mit 70%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur erhält man die *Verb.* $C_{10}H_{19}O_9N$, l. in absol. A., durch Ä. fällbar; reduziert intensiv FEHLINGsche Lsg. — *Aminoglucuronsäure*, $C_6H_{11}O_6N$ (?), entsteht durch 12 stdg. Stehen von chondroitinschwefelsaurem Cu mit 20%ig. H_2SO_4; weißes Pulver, gibt sehr leicht die Orcinrk. (LIEBIGs Ann. **351**. 344—53. 22/2. 1907. [12/6. 1906.] Wien. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung. [Aus der LIEBEN-Festschrift].) BLOCH.

Physiologische Chemie.

S. Saito, *Über den Einfluß der Dyspnoe auf die Beschaffenheit des Blutfarbstoffes.* Vf. führte bei eupnoischen und dyspnoischen Kaninchen parallele *Hämoglobin-* und *Hämatin*bestst. aus. Aus den mitgeteilten Tabellen geht zunächst hervor, daß bei Eupnoe in den weitaus meisten Fällen der Farbquotient des Blutes (Verhältnis der Intensität der Hämoglobinfarbe zu der Hämatinfarbe) gleich 1 ist, oder kaum von dieser abweicht; niemals wurde der Quotient größer als 1 gefunden. Ferner zeigen die Verss., daß der colorimetrisch bestimmte Hämoglobin- und Hämatingehalt bei einem und demselben Tiere beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein kann, wobei wiederum die Ab- und Zunahmen beider nicht immer parallel verlaufen. Im dyspnoischen Blut wurde der Farbquotient in allen Verss. kleiner gefunden, indem der Hämoglobingehalt abnimmt, der Hämatingehalt hingegen unverändert bleibt. Die Größe, um die der Quotient abnimmt, schwankt zwischen 2 und 14%. Beziehungen zwischen der Dauer und Stärke der Dyspnoe und dem Grade der Verkleinerung des Farbquotienten ließen sich nicht erkennen. Die durch die Dyspnoe gesetzten Veränderungen des Blutes treten rasch ein und überdauern den dyspnoischen Zustand nur kurze Zeit. (Ztschr. f. Biologie **49**. 345 bis 350. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

J. Seemann, *Beitrag zur Frage der Kreatininbildung.* Im Anschlusse an eine Unters. über die Oxydation von Leim (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 259; C. **1905**. I. 1657) sprach Vf. die Vermutung aus, daß die Atomgruppierung des Kreatinins im Molekül der Eiweißkörper präformiert vorkomme. Ist diese Annahme richtig, so

müßte *Kreatinin* als Spaltprod. eines Eiweißkörpers nachweisbar sein. Die zu diesem Zwecke unternommenen Unterss. zeigen, daß bei der (drei Monate lang dauernden) Selbstverdauung des Muskelsaftes sein Kreatin-, resp. Kreatiningehalt (bestimmt nach SALKOWSKI, bezw. JAFFÉ-SALKOWSKI) zunimmt, namentlich, wenn man nicht nur die im ausgepreßten Muskelsaft enthaltenen, sondern die gesamten im Muskel enthaltenen Eiweißkörper autolysiert. Der Kreatiningehalt ist noch gestiegen, wenn außer den Eiweißkörpern des Muskels noch (kreatinfreie) Gelatine dem untersuchten Pferdefleisch zugesetzt war. Wenn auch die Ausschläge nicht groß waren, spricht der Vers. für die Annahme, daß Kreatinin durch Abspaltung aus Eiweiß entstehen kann. Auch andere Tatsachen des Kreatininstoffwechsels (cf. Original) sprechen für diese Auffassung. (Ztschr. f. Biologie **49**. 333—44. Gießen. Physiolog. Inst.) RONA.

Tomotaro Ishizaka, *Studien über das Habuschlangengift.* Im Habugift findet sich als wesentlichster Bestandteil ein Hämorrhagin, ferner ein Hämolysin, Agglutinin und eine geringe Menge von Neurotoxin. Bei subcutaner Einverleibung findet man regelmäßig Hämorrhagien an der Injektionsstelle, später Nekrose. An ferner liegenden Stellen findet man Ekchymosen. Das Gift wirkt auf die motorischen Apparate des Warmblüter- und Kaltblüterherzens lähmend. Die direkte Todesursache ist der Respirationsstillstand infolge Lähmung des Respirationszentrums. Die minimale letale Dosis beträgt für eine Maus 0,3 mg, für ein Kaninchen 10 bis 11 mg, subcutan appliziert. — Das Habugift hat auf das Kaninchen-, Rinder- und Mäuseblut keine hämolytische, sondern eine schwache, agglutinierende Wrkg. Für Menschen- und Katzenblut ist es schwach hämolytisch, stark für Hundeblut. Als Aktivator wirkt Lecithin. 15 Minuten langes Erhitzen auf 73° benimmt dem Gift die hämorrhagische Kraft, während das Hämolysin unverändert bleibt. Wird das Gift 30 Minuten auf 90° erhitzt, dann geht auch das Hämolysin zugrunde. Das Hämorrhagin läßt sich durch Schütteln der Giftlsg. mit Chlf. in eine ungiftige Modifikation (Toxoid) überführen. Aceton scheidet aus der Giftlsg. alle wirksamen Bestandteile aus. Der Nd. ist in W. schwer, in verd. Alkalien ll. und hat nichts an Wirksamkeit verloren. Wird die Giftlsg. mit Petroläther oder mit Schwefelkohlenstoff stark geschüttelt, so entsteht eine dicke Emulsion. — Durch Einw. von Trypsin, Schwefelwasserstoff, Eisenchlorid und SS. wird das Hämorrhagin leicht zerstört, besonders durch Salzsäure. — Kaninchen können durch Einführung des unveränderten Giftes per anum immunisiert werden. Es bildet sich ein Antitoxin. Per os gelang die Immunisierung nicht. Mit dem durch Chlf., Schwefelwasserstoff, Eg. oder durch Erwärmen auf 60—68° modifizierten Gifte läßt sich leicht eine Immunität erzielen. Das Antitoxin des Habugiftes schützt nicht gegen Viperngift. (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Therapie **4**. 88—117. 16/3. Wien. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Ernst Freund, *Über den Ort des beginnenden Eiweißabbaues im gefütterten Organismus.* Mit einem besonders konstruierten Durchblutungsapp. hat Vf. Verss. über den Ort des Eiweißabbaues angestellt. Er fand, daß nur das Pfortaderblut abbaufähige Proteine enthält, und zwar werden diese von den Leberzellen abgebaut. Das Pfortaderblut des hungernden Tieres enthält nur geringe Mengen derartiger Prodd., sie sind reichlich im Pfortaderblut von gefütterten Tieren vorhanden. Die abbaufähigen Prodd. finden sich zum größten Teil in koagulierbarer Form. Man muß annehmen, daß nur dasjenige Eiweißmaterial abbaufähig ist, das der Darmverdauung unterlegen hat. Selbst im Hunger vermag der tierische Organismus seine Proteine nicht direkt anzugreifen. Er muß sie vielmehr zunächst aus dem Blute in den Darm ausscheiden. Erst die resorbierten Eiweißabbauprodd. können dann verwertet werden. Diese Resultate stützen sich auf die Unters. von Blut, das teils

vor der Durchblutung, teils nach dieser auf seinen Gehalt an bestimmten Eiweißfraktionen untersucht wurde. Es sei bezüglich der Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Therapie **4**. 1—56. 16/3. Wien. Path.-chem. Inst. der K. K. Krankenanstalt „Rudolf-Stiftung“.) ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ern. Bemelmans, *Ein interessanter Fall der Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl von Margarine durch Konservierungsmittel*. Vf. fand in Margarine, welche eine RMZ. von 2,6 besaß, *Benzoesäure* als Konservierungsmittel zugesetzt, und er zeigte, daß die Benzoesäure der Grund der Erhöhung der RMZ. war, da sie bei der Dest. mit überging. Es muß deshalb bei Unters. der Fette auch auf Zusätze derartiger SS. geachtet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 492 bis 493. 15/4. Brüssel.) DITTRICH.

H. Hanow, „*Alkoholfreier Salvator*“. Dieses alkoholfreie Bier enthielt:

Saccharometeranzeige	Endvergoren	Extrakt	A.	N	Protein	Asche	Säure	Kohlehydrate
9,08	2,5	9,10	0,04	0,063	0,395	0,195	0,027	8,48%

Nach der Zus. war die Probe nur aus Malz, Hopfen und W. bereitet; es war eine „carbonisierte“ Malzwürze.

Braunschweiger doppelte Schiffsmumme enthielt:

Extrakt	A.	Maltose	Dextrin	Gesamtsäure als Milchsäure berechn.	N	Protein	Asche	P_2O_5
61,2	0	45,1	10,3	0,48	0,47	2,94	1,05	0,53%

Die Probe ist reiner konz. Malzextrakt; Konservierungsmittel oder künstliche Süßstoffe ließen sich darin nicht nachweisen. (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin **9**. [1906.] 82—83.) PROSKAUER.

Schönfeld, *Weitere Untersuchungen über die Schleimkrankheit des Berliner Weißbieres*. Die eigentliche Schleimkrankheit wird durch einen in die Gruppe der Pediokokken gehörigen Organismus hervorgerufen; das Schleimigwerden durch Essigsäurebakterien gehört nicht hierher. Die Intensität der Schleimbildung steht nicht immer im Verhältnis zu der Zahl der schleimbildenden Pediokokken. Die letzteren unterscheiden sich untereinander auch in ihrer Säurebildung, in ihrer Geschmacks- und Geruchsbildung. Vf. bezeichnet sie als *Pediococcus viscosus* und gruppiert sie als *Ped. visc. major* mit starkem Schleimbildungsvermögen u. *Ped. visc. minor* mit schwachem Schleimbildungsvermögen; beide behalten konstant die schleimbildende Fähigkeit. Der *Ped. visc. varians* kann leicht dieses Vermögen verlieren. — Bei den *nichtschleimbildenden Pediokokken* treten sehr wesentliche Unterschiede hinsichtlich Erzeugung von S. hervor, so daß man sie in „schwache“ und „starke Säuerlinge“ einteilen kann. Entsprechend dieser Verschiedenheit treten auch erhebliche Unterschiede in der B. von Geruchs- und Geschmackstoffen auf, namentlich die starksäuernden (*Pediococcus acidulefaciens*) geben einen sehr feinen weinsauren Geschmack. Dagegen erzeugt einen süßlichen, an Honig erinnernden Geruch die Pediokokkenart *Pedioc. odoris melisimilis*, die mit den gefährlichen, Sarcinageruch erzeugenden Lagerbierpediokokken identisch sind. Die oben erwähnten Pediokokken wirken auf die Qualität des Weißbieres günstig ein.

Vf. schildert die Versuche zum Nachweis der Schleimpediokokken in den

Brauereien, ferner die Kleinvers. mit Flaschengärung und das Säuerungsverf. von FRANCKE, bei dem die Würze mit reinen Milchsäurebakterien auf einen bestimmten Säuregrad eingestellt wird.

Als Vorbeugungsmittel gegen die Pediokokkenkrankheit sieht Vf. das stärkere Hopfen, die kräftige Säuerung und die Herausgabe des „Ausstoßbieres in möglichst grünem Zustande". (Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauereien in Berlin **9**. [1906.] 415—31.) PROSKAUER.

Kutscher, *Zur Kenntnis von Liebigs Fleischextrakt*. Vf. hat bei der Unters. von LIEBIGs Fleischextrakt eine Anzahl neuer Verbb. isoliert (vgl. Zentralblatt f. Physiol. **19**. 504; C. **1905**. II. 1549). Der Fleischextrakt wurde durch Tannin, Baryt und Blei gereinigt. Aus der so erhaltenen Fl. wurden durch Silbernitrat und Barytwasser Kreatin, Kreatinin, Ignotin und Methylguanidin gefällt. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts und Silbers fällte Vf. mit Phosphorwolframsäure. Die Phosphorwolframate wurden dann in die Chloride übergeführt, deren alkoh. Lsg. Vf. mit alkoh. Quecksilberchloridlsg. fällte. Das Filtrat dieser Fällung gab beim Eindunsten eine reichliche Krystallisation. Deren Mutterlaugen lieferte beim Zusatz von Natriumacetatlsg. eine weitere Fällung. Diese enthielt Histidin und außerdem eine neue Verb., welche Vf. *Vitiatin* nennt. Sie wurde aus der Mutterlauge des isolierten Histidindichlorids nach Zugabe von 30%ig. Goldchloridlsg. in breiten, glänzenden Platten abgeschieden. Die Analyse ergibt die Formel $C_5H_{14}N_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Vf. vermutet folgende Konstitution:

$$NH_2 \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} \cdot NH_2 .$$

Es ergeben sich Beziehungen zum Guanidin, Methylguanidin, Dimethylguanidin, Kreatin und Kreatinin. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 33—35. 20/4. Marburg. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Richard Windisch, *Beiträge zur Kenntnis des Aschengehaltes des Paprika*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **7**. 19; C. **1904**. I. 742) untersuchte Vf. 20 unzweifelhaft reine Paprikaproben, welche er selbst aus den Früchten gewann. Der Aschengehalt der Trockensubstanz schwankte zwischen 6,53 und 9,51% und betrug im Mittel 8,36%; ein Aschengehalt von 7 bis 8% darf also noch keinen Anlaß zu Verdacht auf Fälschung geben. Der Aschengehalt der Stengel und Kelche schwankte zwischen 10,71—14,12% und betrug im Mittel 12,09%. Der Sandgehalt, d. h. der in HCl unl. Teil der Asche schwankte bei den Früchten in 6 Proben zwischen 0,09 und 0,26%, bei den Stengeln und Kelchen zwischen 0,21—0,48%. Zum Schluß wendet sich Vf. gegen die Angriffe O. v. CZADEKs (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **8**. 560; C. **1905**. II. 82) bezüglich der von ihm in Anregung gebrachten Heraufsetzung der Sandgrenze auf 1,50%, welche nur als Vorschlag anzusehen sei. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 389—97. 1/4. Keszthely. (Ungarn.) Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. landw. Akad.) DITTRICH.

A. R. Chiappella, *Über einen wenig bekannten eßbaren Pilz*. Im mittleren u. südlichen Italien findet sich ein als Boletus Bellini bestimmter Pilz, welcher in der Umgegend von Florenz sowohl frisch, gekocht, wie getrocknet, als Gewürz, verzehrt wird. Die durchschnittliche Zus. dieses Pilzes aus verschiedenen Gegenden wie in verschiedenem Alter fand Vf. folgendermaßen: 1. in der natürlichen Substanz; W. = 91,76%, N = 1,35%, Fett 0,41%, N-freie Extraktivstoffe und Roh-

faser = 5,83%, Asche = 0,65%; 2. in der Trockensubstanz: N = 19,35%, N-freie Extraktivstoffe = 57,74%. Die Zus. des Boletus Bellini ist demnach von der des Boletus edulis (Steinpilz) sehr verschieden, stimmt jedoch mit den anderen Boletusarten gut überein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 384—89. 1/4. [Jan.] Florenz. Hyg. Inst. der R. Intituto di Studi Superiori.) Dittrich.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Untersuchungen über Krystallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen.* Aus der Arbeit, auf deren allgemeinen Inhalt hier nicht eingegangen werden kann, sei Folgendes wiedergegeben: Am *Natriumuranylacetat*, $NaUO_2(CH_3COO)_3$, wurden D. 2,562 u. 7 Zwillingsgesetze konstatiert. — Das *wasserhaltige Natriumlithiumsulfat*, $3(Na_2SO_4 \cdot 3H_2O) + Li_2SO_4 \cdot 3H_2O$, war optisch einachsig negativ und hatte D. 2,009. — *Saures Magnesiumtartrat*, $Mg(H_5C_4O_6)_2 \cdot 4H_2O$. Vf. bestätigt die alten Angaben Dulks [Ann. der Pharmazie (Liebig) **2**. 59 (1832)] bis auf den Krystallwassergehalt. Dargestellt wurde das neutrale Tartrat $MgC_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$ und das saure Tartrat $Mg(C_4H_5O_6)_2 \cdot 4H_2O$. Beide sind rechtsdrehend. Das erstere ist monoklin-hemimorph, 1,29266 : 1 : 0,88254, β = 81° 32′, D. 1,67. Das saure Tartrat ist rhombisch-hemiedrisch, 0,94818 : 1 : 1,69538, D. 1,72, basische Spaltbarkeit, positive Doppelbrechung. — *Nickelammoniumchlorid*, $NiCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ (vgl. N. Jahrb. f. Mineral. **1903**. II. 107; C. **1904**. I. 743), ist rhombisch, 0,97586 : 1 : 0,68672, Würfel und Tafeln, D. 1,645. — *Nickelnatriumuranylacetat*, $NiNa(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, ist, wie Wyrouboff (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 101; C. **1901**. I. 1362) dartat, monoklin-holoedrisch, 0,53614 : 1 : 1,00139, β = 89° 48′, bald tafelig, bald rhomboedrisch, D. 2,354, negative Doppelbrechung. — Vom *Chromglaserit* beschreibt Vf., indem er sich der chemischen Auffassung Gossners (Ztschr. f. Krystallogr. **39**. 160; C. **1904**. I. 1288) anschließt, eine Modifikation β als monoklin, 0,58327 : 1 : 0,89229, β = 89° 14′, D. 2,766, optisch-positiv, Pleochroismus: citronengelb-orangegelb. Die Krystalle sind verwachsene Drillinge. — Vom *Lithiumsulfat* erhielt Vf. besser meßbare Krystalle als frühere Autoren, monoklin-hemimorph, 1,60352 : 1 : 1,67542, β = 87° 52′, D. 2,062. (N. Jahrb. f. Mineral. **23**. Beilageband. 237—344. 16/3. Königsberg.) Hazard.

Aurelio Serra, *Über einige Pyrrhotine von Sardinien.* Vf. hat *Pyrrhotine* von verschiedenen Orten Sardiniens untersucht und die Analysenergebnisse in der folgenden Tabelle vereinigt:

	Fe	S	Sb	As	Pb	Cu	Mn	Ni	SiO_2	D.
Lula	61,97	36,86	—	—	—	0,57	Sp.	0,79	0,30	4,59
Baccu Arrodas . .	62,32	35,78	0,78	Sp.	1,05	—	—	—	0,39	4,64
Monte Narba . . .	60,98	38,01	0,89	0,43	—	0,05	—	Sp.	—	4,54
Giovanni Bonu . .	61,29	37,97	—	—	—	—	—	—	0,82	4,49

Die untersuchten Pyrrhotine entsprechen am ehesten der Formel $Fe_{11}S_{12}$. Die D.D. der Pyrrhotine nehmen nicht nur mit ihrem Gehalt an Ni, sondern auch schon bei Ggw. von Pb, Cu und Sb zu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 347—50. 3/3. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

S. Weidman und **Victor Lenher**, *Marignacit, eine neue Pyrochlorvarietät von Wausau, Wisconsin.* In den präcambrischen Schichten des nördlichen Wisconsin setzen unter anderem quarzführende Pegmatite auf, die wesentlich Quarz, Alkalifeldspat und Akmit enthalten, außerdem aber Lithionglimmer, Lepidomelan, Al- u.

K-reiche Akmitpyroxene, Rutil, Fluorit, Zirkonmineralien, sowie eine neue Pyrochlorvarietät führen. Letztere bildet bis 3 mm große Oktaeder, hat Härte 5—5,5, D. 4,13, keine deutliche Spaltbarkeit, muscheligen Bruch, Harzglanz, hell- bis dunkelbraune Farbe, hohen Brechungsindex, anomale Doppelbrechung, ist undeutlich spaltbar, durchscheinend bis durchsichtig und sehr säurebeständig. Für die Analyse kann sie mit Flußsäure oder saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen werden. Chemisch unterscheidet sie sich von den anderen Pyrochloren durch SiO_2-Gehalt, durch reichlicheres Cer u. Yttrium und spärlicheres Ca u. Fe. Spurenweise wurde Al_2O_3, MnO, SnO_2, WO_3, Di_2O_3, La_2O_3, Er_2O_3 gefunden. F, ZrO_2, BeO, UO_2, Li_2O und Radioaktivität fehlte.

Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	Ce_2O_3	Yt_2O_3	ThO_2
55,22	5,86	3,10	2,88	0,50	0,02	13,33	5,07	0,20

CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O (unter 110°)	H_2O (über 110°)	Summe
4,10	0,16	2,52	0,57	5,95	0,45	99,93.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 287—92. April.) ETZOLD.

E. Ebler, *Über den Arsengehalt der „Maxquelle“ in Bad Dürkheim a. d. Haardt.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1804—7. 27/4. [22/3.]. — C. **1907**. I. 1281.) HAHN.

Analytische Chemie.

H. Gillot und **A. Grosjean**, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichts und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen. Über die in Rübenzuckersäften gebildeten Niederschläge.* (Forts. von Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **19**. 190; C. **1906**. I. 867.) Unter Anwendung der früher entwickelten Formeln besprechen Vff. die Verhältnisse bei Preßsäften u. bei selbstbereiteten, Zuckersäften entsprechenden Lsgg. aus geeigneten Salz-, organischen und Zuckerlsgg. Vff. kommen zu dem Schluß, daß, wie schon vor ihnen PELLET, BIARD und RAFFY festgestellt haben, der in einer Zuckerfl. erzeugte Bleind. eine gewisse Menge Zucker mit sich reißt, die im allgemeinen den Einfluß des von dem Nd. selbst eingenommenen Volumens ausgleicht. Praktisch ist daher der Einfluß des Volumens des Bleind. gleich Null. — In einer Anmerkung weist H. PELLET darauf hin, daß die Vff. vollkommene Bestätigungen seiner eigenen Verss., wie der von COMMERSON und RAFFY erbringen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1173—88. März.) ROTH-Cöthen.

H. Pellet, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichts und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen. Über die in Rübenzuckersäften gebildeten Niederschläge.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. hebt hervor, daß COMMERSON 1878 zuerst darauf hinwies, daß man den Bleind. nicht weiter zu berücksichtigen braucht, und daß dann RAFFY 1883, Vf. und BIARD, sowie SENCIER, PAPE 1883, ferner F. SACHS u. BARBIERI 1883/84 zu denselben Resultaten gelangt sind. Nach den nochmaligen Unterss. von GILLOT und GROSJEAN dürfte wohl die Frage über jeden Zweifel erhaben sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1188—90. März.) ROTH-Cöthen.

M. Raciborski, *Beiträge zur botanischen Mikrochemie.* 1. Eine Reaktion der Proteine und der Aminosäuren. Gewöhnliches *p-Benzochinon* gibt mit Proteinen (Eieralbumin, Serumalbumin, Fibrin, Globulin, Legumin, Nuclein, Chitin)

z. T. sehr intensiv rote, bald ins Braunrote übergehende Rk.; ferner geben intensive Rosafärbung schon in der Kälte Pepton, wie auch die Aminosäuren, Glykokoll, Alanin, Leucin (fast momentan) Asparagin, Tyrosin (nach mehreren Minuten), Glutamin, Phenylalanin. — Der rote bis braunrote Farbstoff ist in W. l. — Keine farbige Rk. in der Kälte geben Fettsäuren u. Fette, Aldehyde, Ketone, Alkohole; Hexosen geben eine schwache Nachdunklung nach dem Erwärmen, ebenso Harnstoff, Coffein, Salze des Nikotins, Coniins, Strychnins, Brucins; keine Rk. mit Acetamid. Dagegen reagieren verschiedene Phenole und Phenolderivate z. T. mit sehr intensiver, roter oder braunroter Farbe oder mit braunen Ndd. So ist die Rk. bei Resorcin, Brenzcatechin, Phloroglucin, Orcin, Gelbsäure, Gallussäure, Catechin rot; Salicin rötlich; Coniferin, Arbutin braun; Hydrochinon bildet Chinhydron (grünschwarz); Saponin, Cumarin reagieren nicht. — In allen erwähnten Fällen wurde bei neutraler oder schwach saurer Rk. gearbeitet. — Von anderen Chinonen liefert das *Toluchinon* dem Benzochinon ähnliche Rkk.; *Xylochinon* reagiert mit Eiweiß und Pepton, dagegen nicht mit Glykokoll oder Alanin. *Anthrachinon* und *Phenanthrenchinon* liefern sogar, mit Eiweiß erwärmt, keine farbigen Rkk. Auf Grund der beschriebenen Vorverss. kann die Chinonrk. für manche Zwecke der botanischen Mikrochemie empfohlen werden. Vf. gibt die Resultate der Chinonrk. bei einigen der untersuchten Pflanzen. Während die Chinonrk. der Gerbstoffe mit Hilfe der gewöhnlichen Gerbstoffrkk. leicht als solche erkannt und nicht mit der Aminosäurerk. verwechselt werden kann, sind die Aminosäuren bei Ggw. von Pepton oder Eiweißstoffen mkr. nicht sicher nachzuweisen. — 2. Dimethylaminobenzaldehydrk. *Dimethylaminobenzaldehyd* reagiert in HCl mit folgenden Stoffen: a) Pyrrol und Indol intensiv rot, b) Skatol intensiv violett, c) Phloroglucin und dessen Derivate sehr intensiv rot. Ohne farbige Rk. sind alle anderen untersuchten Phenole, Gallussäure, Gerbsäure. In der botanischen Mikrotechnik liefert der Körper einen Ersatz des Vanillins. — 3. Über die Nitrit- und Diazork. Zur Ausführung der *Nitritrk.* (wie die Diazork. zum Nachweis aromatischer Einlagerungen in den Zellwänden geeignet) werden in drei Schalen getrennt vorrätig gehalten: 1. 10% $NaNO_2$-Lsg., 2. 10% H_2SO_4, 3. 10—20% Na_2CO_3-Lsg. Die Schnittpräparate passieren der Reihenfolge nach die drei Schalen. Zur Ausführung der *Diazork.* werden die Schnitte in Uhrgläsern in 10—20% Na_2CO_3-Lsg. gebracht, dann werden dieser Lsg. einige Tropfen Diazolsg. bis zu eintretender Rk. zugesetzt. Vf. gibt einige Beispiele über den Nutzen beider Rkk. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 553 bis 560. Juli 1906.) Rona.

Berger, *Rasche Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure in der Kälte, Anwendung zur Bestimmung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 194—95. 5/3. — C. **1907**. I. 666.) Düsterbehn.

M. A. Rosanoff und **Arthur E. Hill**, *Eine notwendige Modifikation der Volhardschen Methode zur Bestimmung von Chloriden.* I. Best. von Chloriden. Drechsel (Journ. f. prakt. Ch. **15**. 191; Ztschr. f. anal. Ch. **16**. 351) hat zuerst darauf hingewiesen, daß Ferrithiocyanat durch AgCl entsprechend der Gleichung:

$$Fe(CNS)_3 + 3AgCl = FeCl_3 + 3AgCNS$$

zers. wird, und daß deshalb bei der Volhardschen Methode zur Best. von Chloriden das ausgefällte AgCl vor der Titration abfiltriert werden müsse. Nach Volhard (Liebigs Ann. **190**. 8) verläuft diese Rk. sehr langsam und beeinflußt deshalb die Titration nicht. Diese Ansicht wird von den meisten Chemikern geteilt. Verss. der Vff. haben aber ergeben, daß die Umwandlung von NH_4CNS durch AgCl in NH_4Cl mit überraschender Geschwindigkeit verläuft. In 2 Minuten wurden

43% NH_4CNS durch die äquivalente Menge AgCl in NH_4Cl übergeführt. Es ist deshalb bei der VOLHARDschen Methode unbedingt erforderlich, das ausgefällte AgCl abzufiltrieren.

AgBr u. AgJ dagegen brauchen, wie sich aus entsprechenden Verss. mit Bromiden u. Jodiden ergibt, vor der Titration nicht abfiltriert zu werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29.** 269—75. März 1907. [Dez. 1906.] New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.) ALEXANDER.

Launcelot W. Andrews, *Über die direkte quantitative Trennung von Chloriden und Bromiden.* Nach Unterss. des Vfs. liefert von allen bisher angegebenen Methoden zur *Trennung von Chloriden und Bromiden* die von BUGARSZKY (Ztschr. f. anorg. Ch. **10.** 387; C. **96.** I. 220) beschriebene, auf der Oxydation mit Jodsäure beruhende Methode die besten Resultate. Während bei Anwesenheit größerer Mengen Chlorid auch unter den von BUGARSZKY angegebenen Versuchsbedingungen die Best. des Chlors in den Mutterlaugen mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann, ist dies bei Ggw. nur geringer Mengen Chlorid nicht möglich. Für die *Best. von Chlorid in rohem Kaliumbromid* hat Vf. deshalb die BUGARSZKYsche Methode in der folgenden Weise modifiziert: Die Mengen Substanz u. Reagens, die anzuwenden sind, sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Handelt es sich um andere Bromide, so sind äquivalente Mengen zu nehmen:

KBr-KCl-Gemisch enthält KCl %	Anzuwendende Menge KBr + KCl	$^1/_5$-n. KJO_3	HNO_3 ca. 2-n.
5—10	0,6 g	36 ccm	20 ccm
1,5—5	1,8 g	96 ccm	26 ccm
0,25—1,5	3,6 g	186 ccm	35 ccm

In einem KJELDAHLschen Kolben von 400—500 ccm Fassungsvermögen, mit 20—25 cm langem Hals, versetzt man das Bromid-Chloridgemisch mit Kaliumjodatlösung u. HNO_3 u. so viel W., daß das Volumen 200—250 ccm beträgt. Den Kolben stellt man auf eine dicke, mit einer Öffnung von ca. $2^1/_2$ Zoll Durchmesser versehene Asbestplatte in einem Winkel von ca. 30° u. erhitzt zu gelindem Sieden, so daß nach 30—40 Minuten das Volumen ca. 90 ccm beträgt. Nur wenn die vorhandene Chloridmenge sehr gering ist, kann bis auf 60 ccm eingedampft werden. Die nun vollkommen farblose, nur noch geringe Spuren Brom enthaltende Lsg. versetzt man von neuem mit 100 ccm W. u. verdampft 50 ccm davon in der gleichen Weise wie vorher. Die entweichenden Dämpfe werden nun mit Fluoresceinpapier geprüft. Wird dieses nicht orangefarbig, so leitet man die Dämpfe in 10 ccm einer 2%igen, mit $^1/_{10}$-n. HCl schwach angesäuerten KJ-Lsg., bis diese heiß geworden ist (ca. 40 Sekunden lang). Zeigt diese Lsg. gegen eine weiße Fläche gehalten, keine gelbe Färbung, so ist alles Brom ausgetrieben. Ohne das Sieden zu unterbrechen, setzt man dann 1,0—1,50 ccm einer 25%igen Lsg. von phosphoriger S. zu u. erhält im Sieden, bis die Gelbfärbung verschwunden ist, u. dann noch 5 Minuten lang (im ganzen ca. 10 Minuten). Dabei darf das Volumen der Lsg. nicht unter 90 ccm sinken. Am Kolben ist deshalb eine entsprechende Marke angebracht. Nach dem Abkühlen versetzt man die wasserhelle Fl. mit $^1/_{20}$ oder $^1/_{50}$-n. $AgNO_3$ in geringem Überschuß, schüttelt mit etwas Filtrierpapier kräftig durch, filtriert, wäscht aus, fügt 5 ccm 10%iger Ferrinitratlsg. hinzu u. titriert nach VOLHARD mit $^1/_{20}$- oder $^1/_{50}$-n. Thiocyanatlsg. bis zur Färbung u. mit $AgNO_3$-Lsg. zurück. Der Endpunkt kann auf diese Weise genau getroffen werden. Alle Reagenzien müssen auf Chlorfreiheit geprüft werden. Die Beleganalysen zeigen, daß sehr genaue Resultate erhalten werden können.

Die *Best. von Chlor in rohem Brom* wird in der folgenden Weise ausgeführt: Ca. 3 g Brom, oder mehr, wenn der Chlorgehalt weniger als 0,5% beträgt, wägt man in einer LUNGE-RAYschen (oder einer anderen geeigneten) Wägepipette genau ab u. bringt sie in eine Lsg. von 2 g KJ in 50 ccm W., die sich in einem ERLENMEYERschen Kolben mit gut eingeschliffenem Stopfen befindet. Bei warmem Wetter müssen Kolben u. Inhalt durch Eis gekühlt werden. Dann verschließt man schnell, schüttelt u. überträgt sodann in einen 400 ccm-KJELDAHLschen Kolben, spült den ERLENMEYERschen Kolben aus, fügt 60 ccm $^1/_5$-n. Kaliumjodatlsg. u. 24 ccm HNO_3 zu, verd. auf ca. 250 ccm u. verfährt dann genau in der gleichen Weise, wie bei der Best. von Chlor in KBr-KCl-Gemischen. Der Bromgehalt kann für manche Zwecke genügend genau aus der Differenz berechnet werden. Ist größere Genauigkeit erforderlich, so wird die gewogene Substanz in einem beträchtlichen Überschuß von KJ-Lsg. gelöst u. das in Freiheit gesetzte Jod nach schwachem Ansäuern titriert. Von dem gefundenen Volumen Thiosulfatlösung wird die der vorher bestimmten Menge Chlor äquivalente Menge in Abzug gebracht. Die Differenz ergibt den Bromgehalt. Besondere Vorsicht ist beim Abwägen des Broms erforderlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 275—83. März. St. Louis. Lab. of the MALLINCKRODT Chem. Works.) ALEXANDER.

Alwin J. Cox, *Analyse von Philippinenkohlen.* Die offizielle Unters.-Methode ist für solche Kohlen, welche beim Vertreiben der flüchtigen Bestandteile mechanische Verluste an nichtflüchtigen Teilen erleiden, durch die „Abrauchmethode“ zu ersetzen, bei welcher das Erhitzen mit bewegter Flamme so langsam erfolgt, daß die ausgetriebenen Gase nicht entzündet werden. (Vgl. SOMERMEIER, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1002; C. **1906**. II 980.) Da die offizielle Methode ferner bei zunehmendem Wassergehalt höhere Werte für die flüchtigen Teile ergibt, so ist in vielen Fällen die Abrauchmethode anzuwenden, deren Resultate von der Feuchtigkeit unabhängig sind. Ein Vergleich beider Verff. zeigt eine Differenz im Niederschlagen flüchtiger Bestandteile. Die Verschiedenheit ist sehr gering bei solchen Kohlen, welche bei der offiziellen Methode mechanische Verluste erleiden; sie wechselt mit der Zus. der flüchtigen Teile und rührt wahrscheinlich von Veränderungen schwerer KW-stoffe her, da die Kohlen, für welche die offizielle Methode nicht anwendbar ist, Gase liefern, die mit nicht leuchtenden Flammen brennen. Wenn nun die Abrauchmethode nur dann angewendet wird, wenn die offizielle ungenaue Resultate gibt, dann ist die durch das Niederschlagen hervorgerufene Differenz kleiner als die durch Änderung des Wassergehaltes bei Anwendung der offiziellen Methode bedingte; sie kann also unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden. (Philippine Journ. of Science **2**. 41—65. Manila. Febr. Chem. Lab. Bureau of Science.) FRANZ.

F. Willy Hinrichsen, *Über die Bestimmung von Aluminium in Silicaten.* Vf. hat in Gemeinschaft mit **E. Kedesdy**, **V. Rodt** u. **F. Thomas** das H_2SO_4-HF-Verf. zur Aufschließung von Silicaten näher untersucht und festgestellt, daß sich bei der Fällung der so aufgeschlossenen Substanz mit NH_3 stets kleinere Zahlen für Al_2O_3 ergeben als bei Verwendung von $NaKCO_3$. Der bis 30% des Wertes betragende Verlust ist nur zum kleinsten Teil auf Verflüchtigung von Al als AlF_3, dagegen im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß beim Abrauchen in Ggw. von Al_2O_3 größere Mengen HF von der H_2SO_4 zurückgehalten werden. Bei Zugabe von NH_3 zur Lsg. des Rückstandes bildet sich dann NH_4F, welches einen Teil des $Al(OH)_3$ als $(NH_4)_3AlF_6$ gelöst hält und so das Minus an Al bedingt. — Vf. veranschaulicht tabellarisch, sowie durch Kurven den schädlichen Einfluß von NH_4F u. kommt zu dem Schluß, daß das Aufschließen mit H_2SO_4-HF nach Möglichkeit zu vermeiden

sei. Ist dies, bei Ggw. von Alkalien, nicht angängig, so muß, zur vollständigen Entfernung der HF, die H_2SO_4 ganz eingedampft und der Rückstand schwach geglüht werden, bevor man das Al in bekannter Weise bestimmt.

Durch besondere Verss., bei welchen bekannte Mengen H_2SO_4 u. HF in Ggw. wechselnder Mengen Al_2O_3 bis zum Entweichen weißer Dämpfe erhitzt wurden, hat Vf. dann noch festgestellt, daß die Quantität des zurückgehaltenen Fluors stark von der Art des Erhitzens abhängig ist. Erwärmt man den Tiegel im Trockenturm, also gleichmäßig von allen Seiten, so ist der Verlust geringer, als wenn nur vom Boden aus erhitzt wird, wobei das an den Wänden des Tiegels haftende AlF_3 nicht in das Oxyd umgewandelt wird. — Das oben erwähnte, in seiner Zus. dem Kryolith analoge NH_4-Doppelsalz scheidet sich meist erst beim Abkühlen einer mit HF angesäuerten und h. mit NH_3 vermischten Al-Sulfatlsg. in Krystallen aus; sobald jedoch in der Fl. auf 0,14 g Al_2O_3 0,6 g NH_4F zugegen sind, bildet sich auch beim Abkühlen kein Nd. mehr. Andererseits entsteht bei niedrigem NH_4F-Gehalt als Umsetzungsprod. zunächst AlF_3 u. erst bei Anwesenheit größerer Mengen Fluors das Doppelsalz $(NH_4)_3AlF_6$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1497—1501. 27/4. [25/3.] Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt.) STELZNER.

Geo. C. Stone u. **W. Geo. Waring**, *Bericht des Subkomitees für Zinkerzanalysen.* Drei *Zinkerze*, A., eine reine Blende von Joplin, B., ein Gemisch aus Franklinit, Willemit, Calcit etc. und C, eine unreine Blende von Colorado, die viel Fe, Cu u. Pb enthielt, wurden von 42 Chemikern analysiert. Von 8 zur Anwendung gelangten Methoden erwies sich nur die WARINGsche Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 4; C. **1904**. I. 694) als bei allen Zinkerzen u. zinkhaltigen Materialien anwendbar. Da die Notwendigkeit, vollkommen genau zu neutralisieren und eine teilweise Oxydation des Fe, die zuweilen nach der Reduktion mit Al eintritt, Schwierigkeiten bereiten kann, so wird die folgende Modifikation der WARINGschen Methode empfohlen:

Die gewogene Probe wird mit SS. allein oder durch Schmelzen zersetzt. Ist HNO_3 zur Zers. benutzt worden, so muß diese bis auf die letzte Spur durch aufeinanderfolgendes Eindampfen mit HCl u. H_2SO_4 oder durch zweimaliges Eindampfen mit H_2SO_4 entfernt werden. Es muß eingedampft werden, bis reichliche Mengen von SO_3-Dämpfen entweichen. Den Rückstand löst man in 25—40 ccm W., fügt so viel H_2SO_4 zu, daß die Lsg. 10—15% freier S. enthält, u. kocht mit einem Stück dicken Aluminiumbleches 10 Minuten lang oder bis zur völligen Reduktion. Dann filtriert man durch ein Filter, in dem sich ein Stück Al befindet, in ein Becherglas, das als Rührer einen Stab oder Streifen aus Al enthält, fügt nach dem Abkühlen einen Tropfen Methylorange zu u. neutralisiert sorgfältig mit $NaHCO_3$ (ev. ist es besser, erst mit NaOH und nur gegen Ende mit $NaHCO_3$ zu neutralisieren), bis die Färbung hellstrohgelb geworden ist. Dann setzt man tropfenweise 20%ige Ameisensäure zu, bis die Rosafärbung wiederhergestellt ist, u. dann noch 5 Tropfen. Bei Verwendung von Ammoniumthiocyanat muß an Stelle von Ameisensäure HCl (1 konz. HCl : 6 W.) genommen werden. Nun verd. man für je 0,1 g vermutlich vorhandenes Zn auf ca. 100 ccm, setzt bei Ggw. von viel Fe 2—4 g Ammoniumthiocyanat zu, entfernt den Al-Streifen, erhitzt nahezu zum Sieden u. sättigt mit H_2S. Einige Minuten lang läßt man absetzen, filtriert, wäscht mit h. W. u. überträgt Nd. u. Filter in ein geräumiges Becherglas. Dann erhitzt man mit 8—10 ccm konz. HCl u. 30—40 ccm W., bis alles Zn gelöst ist, und bestimmt Zn als Pyrophosphat (enthält 42,91 % Zn) oder durch Titration mit Ferrocyanid. An Stelle von Uraniumacetat oder -nitrat wird besser Ammoniumheptamolybdat als Indicator benutzt, doch muß dann alles H_2S durch Erhitzen der Lsg.

entfernt werden. Wird ein Probetropfen noch gebläut, so versetzt man die Zn-Lsg. mit 1—2 Krystallen Natriumsulfit.

Die modifizierte WARINGsche Methode wurde von einer Anzahl von Analytikern an einer aus drei Zinkerzen u. etwas Cadmiumsulfid gemischten Probe geprüft. Bei 11 Analytikern stimmten 19 Bestst. innerhalb 0,2% mit dem wahrscheinlichsten Resultate (31,41%) überein. 12 Bestst. von 2 anderen Analytikern waren um ca. 0,4% zu hoch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 262—69. März. Committée on Uniformity in Technical Analysis.) ALEXANDER.

C. Guldensteeden Egeling, *Colorimetrische Bestimmung von Blei in Trinkwasser.* Zu 100 ccm Trinkwasser in einem Zylinderglas gibt man einen Tropfen Essigsäure, sowie einen Tropfen Kaliumchromatlsg. und rührt gut um. Bei Ggw. von Pb entsteht je nach seiner Menge entweder direkt oder nach einigen Augenblicken eine mehr oder minder starke Trübung. Zur Best. der Menge Pb macht man einen Parallelvers. mit 100 ccm einer Fl. von bekanntem Pb-Gehalt und verdünnt, bis die Rk. in beiden Lsgg. gleich ist. Unterschiede in der Intensität der Trübung sind am besten bei Lsgg. mit 0,5—1 mg pro Liter und nach ungefähr $^1/_2$-stündiger Einw. des Reagens zu beobachten. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 338—41. 30/3. [März.] Zeist.) LEIMBACH.

Gino Gallo, *Volumetrische Bestimmung des Titans.* Vf. stellte zunächst fest, daß Titansäure und ihre Salze durch metallisches Zink immer nur bis zum Sesquioxyd, Ti_2O_3, reduziert wird. Diese Reduktion der Titan- und Metatitansäure geht am besten in schwefelsaurer Lsg. vor sich, und obgleich sie durch die Konzentration der S. beschleunigt wird, ist doch die Anwendung einer schwach sauren Lsg. vorzuziehen, weil dabei ein stabileres Salz erhalten wird. Im Durchschnitt wendet man auf je 100 ccm Lsg. 10 ccm H_2SO_4, D. 1,3, an. Die Reduktion wird zweckmäßig in der Kälte bei einer Temperatur nicht über 10° in einem mit CO_2 angefüllten und mit einem BUNSENschen Ventil versehenen Kolben ausgeführt, um die leichte Oxydierbarkeit des Titansalzes zu vermeiden. Man setzt das Zink nur ganz allmählich zu und läßt besonders bei Ggw. von Fe der Rk. etwa 12 Stunden Zeit. Sodann filtriert man über Glaswolle in einen Kolben, durch den man CO_2 leitet, wäscht 2—3 mal mit k., mit CO_2 gesättigtem ausgekochten W., fügt 3 ccm einer gesättigten Rhodankaliumlsg. hinzu und titriert in der Kälte mit einer Eisenalaunlsg. bis zur dauernden Rosafärbung, entsprechend dem Schema:

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4.$$

1 ccm der $^1/_{100}$-n. Eisenalaunlsg., enthaltend 0,00056 g Fe, entspricht 0,00048 g Titan. Bei Ggw. von Fe bringt man die mit Zn reduzierte Fl. auf ein bestimmtes Volumen, teilt in 2 Teile, ermittelt in dem einen das Titan und in dem anderen mit $KMnO_4$ das Fe + Titan, wobei man jedoch stets noch einen Blancovers. anstellen muß. Vf. zeigt an Lsgg. von Titansäure die Genauigkeit der angegebenen Methode und teilt dann besondere Vorschriften mit für 1. Untersuchung von Gußeisen und Stahl: 5—10 g Metall werden mit 40 oder 80 ccm HNO_3, D. 1,2, schwach bis zur vollständigen Lsg. erhitzt, zur Trockne verdampft, nach Zusatz von 5 g Ammoniumnitrat geglüht, mit 30 oder 50 ccm HCl aufgenommen, gekocht, mit W. verd., dekantiert und der Trockenrückstand mit etwa 4 Tln. Kaliumdisulfat etwa $^1/_4$ Stunde im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene M. wird mit wenig k. W. aufgenommen, zur Erleichterung der Lsg. Luft durchgeleitet und das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat mit Zink reduziert und das Titan dann mit der Eisenalaunlsg. bestimmt. — 2. Untersuchung von Silicaten: Man verfährt in der üblichen Weise, fällt in dem Filtrat von SiO_2 mit NH_4Cl u. NH_3 Fe + Al + Ti,

wäscht, trocknet, glüht und wägt diesen Nd., schm. ihn dann mit der 4—5-fachen Menge Kaliumdisulfat und bestimmt in der Lsg. volumetrisch Fe und Ti. — 3. Untersuchung von Bauxit: $^1/_2$ g des gepulverten Minerals wird mit 8 g Kaliumdisulfat geschmolzen, die geschmolzene M. in k. W. gel., filtriert, etwaiges Platin vom Tiegel herrührend mit H_2S gefällt, im Filtrat nach Vertreiben des H_2S in einem Teil desselben das Fe und Ti volumetrisch bestimmt und in dem anderen mit NH_3 Fe + Ti + Al gefällt. — Bei Ggw. von Zr wird der mit NH_3 erhaltene Nd. mit überschüssigem KOH gekocht, in der erhaltenen Lsg. nach Ansäuern mit HNO_3 das Al mit NH_3 gefällt und bestimmt, während der Rückstand, enthaltend Fe + Ti + Zr, in HCl gelöst, wieder mit NH_3 gefällt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen wird (Fe_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2). Der Rückstand wird dann wieder mit Kaliumdisulfat geschmolzen und in der so erhaltenen Lsg. in der üblichen Weise Fe und Ti volumetrisch bestimmt. Die Differenz ergibt das Zirkon. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 325—30. 3/3.* Rom. Lab. für angew. Chem. der Scuola per gli Ingegneri.) Roth-Cöthen.

H. Guillemard, *Über einige Verfahren zur Bestimmung der Nitrile und Carbylamine.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 196—200. 5/3. — C. **1907**. I. 669.) Düsterbehn.

René Duchemin u. Gaston Criquebeuf, *Volumetrische Bestimmung gebundener organischer Säuren.* Zur Best. von *Essigsäure* verfährt man gewöhnlich in der Weise, daß man das betreffende Acetat in W. löst, die Lsg. bei Ggw. von Phosphorsäure destilliert und die freigemachte Essigsäure im Destillat mit Natronlauge titriert. Statt dieses umständlichen Verf. empfehlen Vff., direkt mit Methylviolett zu titrieren, da damit *Ameisen-*, *Essig-*, *Propion-* u. *Buttersäure* sich neben Mineralsäuren erkennen lassen. Man verfährt in der Weise, daß man in die Lsg. eines mit Methylviolett versetzten Acetats tropfenweise eine titrierte H_2SO_4-Lsg. gibt u. aus der Menge der bis zum Farbenumschlag verbrauchten ccm H_2SO_4 die Menge Essigsäure berechnet. Bei einer neutralen Lsg. kann man die Titration direkt, in saurer Lsg. nach Zusatz von etwas NaOH und in alkal. Lsg. nach Neutralisieren mit H_2SO_4 ausführen.

Vff. besprechen noch die Einzelheiten der Methode, bei der darauf Rücksicht zu nehmen ist, ob eine farblose, eine mit empyreumatischen Substanzen verunreinigte oder eine gefärbte Acetatlsg. vorliegt. Man wird Blankoverss. hinzuziehen oder aber, z. B. bei Kupferacetat, das Kupfer vorher fällen oder schließlich bei wl. basischen Acetaten diese durch Zusatz von bestimmter Menge Essigsäure zur Lsg. bringen. Wie die Acetate, lassen sich auch die Propionate, Butyrate und Formiate mit für die Praxis genügender Genauigkeit bestimmen. Natürlich erhält man immer nur die Summe der vorhandenen organischen SS. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1216—20. März.) Roth-Cöthen.

M. Nierenstein u. T. A. Webster, *Vorläufige Mitteilung über die Bestimmung von Catechingerbstoffen in Sumach.* (Vgl. Nierenstein, Collegium **1906**. 141; Chem.-Ztg. **30**. 868; C. **1906**. I. 1893; II. 1221.) Zur Analyse verwenden Vff. *Diazobenzolchlorid*, das nur mit Catechin-, nicht mit Pyrogallolgerbstoffen Ndd. liefert. Diese Ndd. werden nach 12-stdg. Stehen filtriert, mit W. gewaschen, mit HCl angesäuert und der N nach Kjeldahl bestimmt. Als Durchschnittsgehalt der Quebrachogerbsäurediazoverb. wurden 14% N angenommen. (Collegium **1907**. 116. 23/3. [11/3.].) Roth-Cöthen.

Rodié, *Analytische Angaben über das spanische Thymianöl.* Aus der D. und der Löslichkeit von 46 Proben spanischen Thymianöles in 65-, 70- und 80%ig. A.

leitet Vf. folgende annähernde Wertbest. ab, die stets dann mit Vorteil zu verwenden ist, wenn die Zeit zu einer genauen Phenolbest. fehlt. Sämtliche Öle von einer D. über 0,950 enthalten, wenn sie gleichzeitig in 65%ig. A. l. sind, wahrscheinlich über 60% Phenol. Ein Öl von der D. zwischen 0,922 und 0,950 dürfte nur dann, wenn es in 70-, noch besser in 65%ig. A. l. ist, 40—60% Phenol enthalten. Öle mit einer D. unterhalb 0,922 sind wegen zu niedrigen Phenolgehalts zu verwerfen, zum wenigsten, wenn sie in 70%ig. A. nicht l. sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 236—39. 5/3. Grasse. Analyt. Lab. d. Firma LANTIER fils.) DÜSTERBEHN.

G. Gianoli, *Bemerkungen zur Analyse der beschwerten Seiden.* (Mit G. Colombo.) Die Löslichkeit der von der Seide fixierten *Zinn*verbb. in Flußsäure (vgl. GNEHM, DÜRSTELER, Färber-Ztg. 17. 217; C. 1906. II. 1364) ändert sich je nach dem Fixierungsverf. der Zinnoxychloride u. des Zinnhydrats; die Vff. variierten deshalb zur Herst. verschiedener Chargen die Ausfällung der Zinnverbb. mittels Dissoziierung durch k. und h. W., mittels Bädern aus Seife, Soda, Sulfat, Phosphat, Silicat und mittels eines Gemisches von Natriumphosphat, bezw. -silicat und -carbonat. Die Verss. ergaben, daß, wenn die Zinnbeize durch Dissoziierung, hervorgerufen durch Waschen mit W., mit oder ohne Zuhilfenahme von Seife oder in Ggw. von Na_2CO_3 oder selbst von stark alkal. gemachtem Natriumphosphat fixiert wird, hierbei jedoch nicht die günstigsten Bedingungen vorfindet, um gänzlich in Silicat, Phosphat oder ein Gemisch dieser Salze überzugehen, die Flußsäurebehandlung auch unter Zuhilfenahme eines HCl-Bades nicht imstande ist, das fixierte Zinnoxyd zu entfernen. Die sicherste Methode ist die N-Best. (Chem.-Ztg. 31. 241—42. 6/3. Mailand. Lab. d. Soc. anon. cooper. per la stagionatura e l'assagio delle sete etc.) BLOCH.

O. Steiger, *Zur Chargenstimmung auf schwarzgefärbter Seide.* Vf. erhält durch Verwendung einer 0,20—0,25%ig. HCl an Stelle der von GNEHM u. BLUMER angegebenen 1%ig. gute Resultate bei allen Beschwerungsmitteln. (Chem.-Ztg. 31. 329. 27/3. Zürich.) BLOCH.

Technische Chemie.

Léon Pellet, *Wie ändern sich Reinheit und das organische Verhältnis von Zuckerfabriksprodukten bei demselben Salzquotienten?* Vf. entwickelt Formeln, aus denen sich ergibt, daß für Prodd. von demselben Salzquotienten die Abweichung zwischen wirklicher und scheinbarer Reinheit abhängt hauptsächlich von der Abweichung zwischen den scheinbaren und wirklichen Verhältnissen der organischen Bestandteile. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1190—94. März.) ROTH-Cöthen.

J. Robart, *Verlusttabellen der durch Hitze bedingten Zersetzung für 100 kg Zucker für eine Erhöhung des Verhältnisses Organische Substanzen : Asche um 0,10.* Vf. veröffentlicht eine Tabelle, um die Zersetzungsverluste für 100 kg Zucker von verschiedenem Reinheitsgrad zu bestimmen, und erläutert die Verwendungsweise. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1002—5. Febr.) BRAHM.

R. Pique, *Spiritus aus dem Fleisch der Kaffeebohne.* Vf. hat verschiedene Sorten des Fleisches von Kaffeebohnen zunächst auf ihren Gehalt an *Kaffein* durch Extrahieren mit Chlf., Dest. des Filtrates und Aufnehmen des Rückstandes mit sd. W. geprüft. Die verschiedenen Sorten (5) enthielten 0,09—0,208% Kaffein, d. h. also 100 kg Kaffeefleisch würden 90—200 g Kaffein ergeben. Außerdem bestimmte Vf. den Zuckergehalt des Kaffeefleisches mit FEHLINGscher Lsg. u. fand 16—37%

Zucker, d. h. aus 100 kg Kaffeefleisch vermag man 16—37 kg vergärbaren Zucker und dementsprechende Mengen A. zu gewinnen. Vf. erhielt z. B. aus dem Fruchtfleisch (100 kg) von Coffea arabica 20 l 50°ig. A. Vf. tritt dafür ein, das bisher nicht verwertete Fruchtfleisch der Kaffeebohnen als neue Quelle für Alkohol in den Ländern des Kaffeebaumes zu verwerten, zumal diese neue Industrie nur wenig Kosten verursachen würde. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1210—13. März.) ROTH-Cöthen.

E. Ristenpart, *Salpetrige Säure im Wasser der Färbereien.* Salpetrige S. im W. kann beim Färben von Wolle und Seide in saurer Flotte dadurch Störungen hervorrufen, daß Aminogruppen der tierischen Faser diazotiert werden, u. das gebildete unbeständige Diazofibroinsulfat sich unter der Einw. von Licht oder Wärme in die entsprechende OH-Verb. umsetzt. Zur Darst. des *Diazofibroins* behandelt man abgekochte Seide über Nacht im Dunkeln und bei Luftabschluß mit einer 5 g $NaNO_2$ und 10 ccm konz. HCl im l enthaltenden Lsg. Die Diazotierung der oberflächlichen Faser erfolgt rasch; dagegen dringt die Rk. mit stetig abnehmender Geschwindigkeit in das Innere ein und schreitet nach einigen Stunden nicht mehr wahrnehmbar fort. Der Vorgang läßt sich für *Nachweis und Best. von HNO_2* in W. verwerten: man bringt in die mit H_2SO_4 angesäuerte k. Lsg. $NaNO_2$ u. blauweiß gefärbte Seidestücke, erwärmt später $^1/_2$ Stde. auf 90°, wobei die goldgelbe Farbe der Diazoverb. in ein charakteristisches Catechubraun übergeht, u. vergleicht mit Färbungen, die mit Lsgg. von bekanntem Nitritgehalt hergestellt wurden. Ein Gehalt unter $^1/_2$ mg N_2O_3 pro l kann nicht mehr scharf nachgewiesen werden. Im W. enthaltenes Fe, das Gelbfärbung bewirken könnte, macht man durch Zusatz von 1 g Oxalsäure pro l unschädlich. — Die B. der HNO_2 erfolgt unter anderem dadurch, daß auf der Holzwolle der Reiniger angesiedelte Bakterien Nitrate reduzieren; Vf. schlägt deshalb für nitrathaltiges W. Ersatz der Holzwolle der Reiniger durch Kies und möglichst ausgedehnte Berührung mit der Luft vor. Die letzten Reste der HNO_2 sind leicht durch *Wasserstoffsuperoxyd* unschädlich zu machen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 94—96. 15/3.) BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über das Färben von Seide und künstlichen Faserstoffen.* Vf. bespricht das Färben künstlicher Fasern mit Anilinschwarz, sowie anderen verschiedenen Farbstoffen, u. kommt zu dem Schlußergebnis, daß der Wert der künstlichen Seiden noch bedeutend steigen wird, wenn man ihr mehr Festigkeit u. Elastizität im trockenen wie im feuchten Zustande wird geben können. Die Methoden der Darst. künstlicher Seide beruhen sämtlich auf der Umwandlung der Cellulose in Celluloseester oder in l. Hydrocellulose, bezw. in der Koagulation oder Regeneration der Cellulose im unl. Zustand. Diese regenerierte Cellulose ist meist eine entpolymerisierte Cellulose der einfachen Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ (?) u. besitzt infolgedessen nicht die Festigkeit und Elastizität der gewöhnlichen Pflanzenligno-cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Man wird daher die Cellulose wieder polymerisieren müssen, um ihr noch die ihr fehlenden Seideneigenschaften zu geben. Zum Färben der künstlichen Fasern empfiehlt sich die Anwendung eines Gemisches von W. mit A., bezw. Aceton als Lösungsmittel. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 88—101. Febr. u. 237—44. April.) ROTH-Cöthen.

Ed. Graefe, *Die Braunkohlenteerindustrie im Jahre 1906.* Der Bericht umfaßt Wirtschaftliches und Allgemeines, Kohle u. Schwelprozeß, Aufarbeitung des Teers, Paraffinverwertung und Kerzenfabrikation, Verwertung der Öle, Analytisches, Öle und Paraffin. (Chem.-Ztg. **31**. 407—11. 20/4. Webau.) BLOCH.

S. F. Peckham, *Gefährlicher Staub und seine Explosionen.* Vf. bespricht einige Staubexplosionen und kommt zu dem Ergebnis, daß jeder brennbare Staub, Kohle-, Holz-, Weizen-, Zucker- und Seifenstaub, feuergefährlich ist u. mit keiner brennenden Flamme in Berührung kommen darf. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26.** 244—45. 30/3. [25/1*.] New-York.) LEIMBACH.

E. Grandmougin, *Ist in der Wolle der Schwefel an Sauerstoff gebunden?* Gegenüber RAIKOW (Chem.-Ztg. **29.** 900; C. **1905.** II. 970) stellt Vf. fest, daß zwei gewaschene, aber nicht gebleichte Wollmuster mit konz. Phosphorsäure (D. 1,7) weder in der Kälte, noch beim Erwärmen SO_2 entwickelten. Dies spricht gegen die Annahme, daß im *Keratin* ein Teil des S an O gebunden sei. (Chem.-Ztg. **31.** 174. 16/2. Zürich. Chem.-techn. Lab.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12l. Nr. 182201 vom 5/1. 1905. [5/3. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von völlig wasserfreien oder nur wenig (höchstens 10 Prozent) Wasser enthaltenden Ätzalkalien.* Das Verf. beruht auf der neuen Beobachtung, daß man eine völlige Entwässerung der wasserhaltigen Alkalien wie auch deren Gewinnung aus den konz. wss. Alkalilaugen überraschend leicht erreichen kann, wenn man diese Operationen im Schmelzkessel im *Vakuum* vornimmt. Erhitzt man Ätznatron im Vakuum während einiger Zeit auf etwa 180°, bezw. Ätzkali auf 260°, also auf Temperaturen, bei denen ein Schmelzen dieser Prodd. noch gar nicht eingetreten ist, so läßt sich eine vollkommene Entwässerung erreichen, wobei die eisernen Kessel keinen Angriff erleiden und daher im Dauerbetrieb verwendbar bleiben, während zugleich der Metallgehalt des entwässerten Alkalis weit unter die sonst erreichbare Grenze sinkt und bis auf Spuren heruntergeht. Selbstverständlich kann man behufs Abkürzung der Operationen über die oben genannten Temperaturgrenzen und z. B. bis über die Schmelztemperatur hinausgehen, solange das Metall praktisch nicht angegriffen wird. Umgekehrt wird auch z. B. bereits unterhalb der genannten Temperaturen mit besonderer Leichtigkeit ein hochprozentiges und dabei sehr reines Kali erhalten.

Kl. 12l. Nr. 182299 vom 21/5. 1905. [14/3. 1907].

Georg Schicht, Wien, *Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystallsoda und Glaubersalz.* Um unabhängig von den Temperaturverhältnissen der Luft die Dauer des Krystallisationsprozesses der genannten Salze auf wenige Stunden herabzusetzen, werden in die Salzlösungen zweckmäßig dünnwandige taschenartige Zellen von möglichst großer Oberfläche und geringem Inhalt eingehängt, in deren Innenraum eine ständige Zirkulation von Kühlwasser aufrecht erhalten wird. Die Krystalle scheiden sich dann verhältnismäßig rasch (in einigen Stunden) an der Außenwand der Zellen ab und können auf diese Weise nach Ablassen der Mutterlauge leicht mit den Zellen herausgehoben und zu Transportgefäßen oder zur Schleudermaschine für die Trocknung übergeführt werden. Die Krystalle haften nicht mehr fest an der Wandung der Zellen und können von ihr leicht durch Erschütterung infolge Schlages oder durch Einführung von warmer Fl. in die Zellen abgelöst werden.

Kl. 12 i. Nr. 182462 vom 24/2. 1906. [14/3. 1907].

Hermann Ostermaier, München, Schwabing, *Verfahren zur Darstellung von fein krystallisierter Soda ohne Hinterlassung von Mutterlauge.* Zur Erzielung möglichst kleiner Krystalle, ohne Rühren u. ohne besondere Kühlung wird nun die konz. Sodalauge mit etwa 5% einer konz. Lsg. von *kieselsauren Alkalien* versetzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das *kohlensaure Natrium*, sich in kleinen Krystallen auszuscheiden, und nach Verlauf von einigen Stunden (je nach der Größe der verwendeten Gefäße) hat sich ein vollständig feiner Krystallbrei gebildet, der nur mehr Spuren von Mutterlauge, welche sich nicht mehr durch Zentrifugieren entfernen läßt, enthält. Um eine vollständige Trocknung des Salzes zu erreichen, wird unter dasselbe etwas wasserfreies, kohlensaures Natrium gemischt, wodurch die Krystalle so trocken werden, daß sie sofort eine handelsfähige Ware darstellen.

Kl. 12 m. Nr. 180554 vom 8/6. 1905. [24/1. 1907].

Adolf Clemm, Mannheim, *Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Tonerde und Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Materialien mit Alkalisulfat und Kohle.* Das bekannte Verf. zur Darst. von Tonerde durch Aufschließen von Bauxit mit Alkalisulfat und Kohle wird nun dahin abgeändert, daß man das Sulfat (und die Kohle) in einer mehrfachen Menge von derjenigen, wie sie theoretisch zur B. von Aluminat erforderlich ist, anwendet, die erhaltene M. mit Wasser auslaugt, aus der so gewonnenen Lsg. die *Tonerde* durch Ausfällen mittels *schwefliger* S. gewinnt und das sich gleichzeitig bildende *Thiosulfat* aus der verbleibenden Lsg. auskrystallisieren läßt. Die nach dem Auslaugen der Glühmasse im Rückstand noch verbliebenen Mengen von Alkali und Schwefel werden durch Oxydation des Rückstandes mit Luft, Auslaugen der M. mit W. und Auskrystallisieren als Thiosulfat gewonnen. Durch die Anwendung eines Überschusses, am besten 200% über die theoretisch erforderliche Menge, an Glaubersalz wird die Aufschließung des Bauxits ebenso vollkommen wie bei Anwendung von Soda erreicht, und der *Schwefel* wird fast vollkommen als Thiosulfat wiedergewonnen.

Kl. 12 m. Nr. 182287 vom 14/3. 1905. [12/3. 1907].

Max Le Blanc, Leipzig, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromsäurelösungen.* Die kontinuierliche elektrolytische Regenerierung von *Chromsäure* soll nun in gewerblich ausführbarer Weise gelingen, wenn man die Elektrolyse in Gefäßen vornimmt, deren Kathoden- und Anodenraum durch nicht völlig zum Boden reichende Wandungen voneinander getrennt sind, und daß man die nachfließende Chromoxydlsg. derart einführt, daß die Kathodenfl. einen für den ungestörten Verlauf der Elektrolyse geeigneten Gehalt an Säure behält. Man kann zu diesem Zweck entweder in der Art verfahren, daß die Fl. des Kathodenraumes durch die nachfließende Chromoxydlauge fortwährend oder in Intervallen erneuert und dadurch der Einfluß der Stromleitung unschädlich gemacht wird; in diesem Falle wird man zweckmäßig chromsäurefreie Chromoxydlauge verwenden, um einer Reduktion von Chromsäure im Kathodenraum und dadurch einem Verlust an elektrischer Energie vorzubeugen. Oder aber man führt die nachfließende Chromoxydlsg. — die dann ohne Nachteil etwas chromsäurehaltig sein kann — als horizontale Schicht an den Boden der Zelle, zweckmäßig des Kathodenraumes, ein; in diesem Falle nimmt die Hauptmenge der Kathodenfl. an der Flüssigkeitszirkulation nicht teil, es wird aber ihr Verarmen an S., zufolge der Ionenwanderung, über eine bestimmte Grenze hinaus dadurch vermieden, daß aus der Bodenschicht ein entsprechendes Quantum S. durch Diffusion, bezw. Konvektion in sie hineintritt,

was hier infolge Fehlens eines Diaphragmas bequem möglich ist. Selbstredend können beide Prinzipien gleichzeitig zur Anwendung gelangen, und es kann die Art der Zuführung der Chromoxydlauge in mannigfacher Art variiert werden. Die besten Resultate werden bei diesen Verf. erhalten, wenn man die Chromoxydlauge beim Zutritt zur Anode zunächst deren die größte Stromdichte aufweisende Stellen passieren und sie zu denjenigen geringerer Stromdichte sich aufwärts bewegen läßt. Die Wandungen zwischen Kathoden- und Anodenraum brauchen nicht notwendig undurchlässig zu sein.

Kl. 12m. Nr. 182442 vom 9/9. 1902. [14/3. 1907].

Mark Packard, Buffalo (V. St. A.), *Verfahren zur Abscheidung der Tonerde aus Tonerde und Kieselsäure enthaltenden Materialien.* Die höchste Ausbeute an auslaugbarer *Tonerde* soll nun bei dem bekannten Aufschließverf. mittels Erhitzens von Tonerde u. Kieselsäure enthaltenden Rohmaterialien, wie *Ton*, *Schiefer*, *Mergel*, mit *Kalk* und *Soda* erreicht werden, wenn in dem Schmelzgut zwei Mol. Natriumoxyd auf ein Mol. Tonerde und zwei Mol. Kalk auf ein Mol. Kieselsäure vorhanden ist.

Kl. 12m. Nr. 182775 vom 25/11. 1905. [23/2. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten.* Die Aufschließung des *Bauxits* mittels Kochens mit Alkalilauge bei 3—4, sogar bis 7 Atm. bietet naheliegende Schwierigkeiten; diese sollen nun dadurch vermieden werden, daß die Aufschließung mit Ätzalkalilaugen unter Atmosphärendruck bei 180—500° (180—200° bei Verwendung von Kalilauge, 350—500° bei Verwendung von Natronlauge) erfolgt, und zwar läßt man, um übermäßiges Schäumen und Übersteigen des Kesselinhaltes zu vermeiden, die erhitzte Lauge allmählich zu dem erhitzten Bauxit zufließen.

Kl. 12n. Nr. 180692 vom 19/12. 1905. [26/1. 1907].

Emil Dechert, Velten b. Berlin, *Verfahren zum gemeinschaftlichen Äschern von Blei und Zinn.* Bei dem gemeinschaftlichen *Äschern von Blei und Zinn* muß das Zinn fortwährend in enger Berührung mit dem Blei bleiben, und es muß daher ununterbrochen ein inniges Mischen der beiden Metalle stattfinden, die sich infolge ihrer verschiedenen Dichten und Verdampfungs- und Oxydationstemperaturen voneinander zu trennen suchen. Die M. darf jedoch bei der Bearbeitung nicht so fein zerteilt werden, daß ein Einw. der Hitze auf das Zinn allein ein Verdampfen desselben zur Folge haben könnte. Deshalb wird nun das Gemisch der geschmolzenen Metalle in einer halbzylindrischen, allseitig geschlossenen, mit einer Abzugsesse verbundenen Pfanne mittels langsam um eine wagerechte Welle schwingender oder rotierender Flügel, welche sich den Wandungen der Pfanne anschmiegen und durchbrochen sind, durchgearbeitet.

Kl. 12o. Nr. 183022 vom 18/8. 1905. [10/4. 1907].

Alexander Naumann u. Ludwig Moeser, Gießen, und **Ernst Lindenbaum**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure.* Das Verf. zur Darst. von *Oxalsäure* durch Oxydation von *Zucker* mit Salpetersäure ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Vanadinverbb. als Sauerstoffüberträger. Zweckmäßig werden auf 1 g Zucker 10 g Salpetersäure (D. 1,40) und 0,002 g Vanadinpentoxyd angewendet. Das Vanadinpentoxyd sowie die rückständige Salpetersäure können immer wieder zur Oxydation neuer Zuckermengen verwendet werden. Auch können die sich entwickelnden Stickoxyddämpfe wieder nutzbar gemacht werden. Aus 100 g Zucker erzielt man eine Ausbeute von 140 g Oxalsäure.

Kl. 12o. Nr. 183328 vom 12/8. 1904. [15/4. 1907].

Herman Endemann, Brooklyn, N.-Y. (V. St. A.). *Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen.* Das Verf. zur Darst. eines Gemisches von harzsäureartigen SS. neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen ist dadurch gekennzeichnet, daß die *Abietinsäure* in Form einer Harzseifenlsg. mit der sauren Lsg. eines Oxydationsmittels (beispielsweise Übermangansäure) unter Kühlung bei etwa 0° behandelt, die Mischung nach einiger Zeit alkalisch gemacht und erhitzt wird, bis eine klare Lsg. entsteht. Nach dem Filtrieren u. Konzentrieren gewinnt man durch Ansäuern das *Harzsäuregemisch* u. aus der Mutterlauge die *Malonsäure*. Durch Behandlung mit Bzl. oder über die Barytsalze läßt sich das Gemisch in eine *Aldehydsäure*, $C_{18}H_{24}O_3$ u. eine *Dicarbonsäure*, $C_{18}H_{24}O_4$, zerlegen. Die Aldehydsäure schm. unter Anhydridbildung bei etwa 188°; sie ist wl. in W., ebenso ihr Barytsalz; sie reduziert ammoniakal. Silberlsg., färbt SCHIFFsche Lsg. rot. Die Dicarbonsäure krystallisiert in kleinen Krystallen zu baumartigen Gebilden, sie schm. unter Anhydridbildung bei 111—113°; sie ist l. in W., ebenso ihr Barytsalz. Das ursprüngliche Gemisch der SS. soll als Antisepticum verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 183361 vom 19/6. 1904. [10/4. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen).* Die Erfindung betrifft die Darst. von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen) der Zus.: $R\cdot CH<^{CH_2(OH)}_{CH_2\cdot Cl}$ (*R* = Aryl oder Aralkyl) durch Einw. von *Epichlorhydrin* auf aromatische oder aromatisch-aliphatische magnesiumorganische Verbb. Wird Epichlorhydrin auf das Bromid oder Jodid des *Magnesiumphenyls* oder seiner Homologen oder auf das Bromid oder Jodid des *Magnesiumanisyls* oder seiner Homologen zur Einw. gebracht, so erhält man Chlorhydrine, die, mit Aminen der Fettreihe erhitzt, *Aminoalkohole* (Alkamine) unter Erzielung einer sehr guten Ausbeute ergeben. Diese Chlorhydrine, sowie Aminoalkohole können entweder unmittelbar oder in Gestalt ihrer Abkömmlinge in der Technik Verwendung finden, beispielsweise in der Parfümerie und Therapie. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Phenylchlorpropanol* (*Chlormethylphenyläthanol*), $C_6H_5\cdot CH<^{CH_2(OH)}_{CH_2\cdot Cl}$, farblose Fl., Kp_{28}. 153—154°, wl. in W., unl. in h. W., wobei als Nebenprod., Kp_{28}. 108°, *Chlorbrompropanol* erhalten wird, gemischt mit *Phenylchlorpropen*, dessen Bromadditionsprod. bei 95° schm. Aus *Magnesiumanisylbromid* entsteht neben regeneriertem *Anisol* und *Dianisyl*, F. 174°, das *Anisylchlorpropanol* (*Chlormethylanisyläthanol*), $(CH_3O)\cdot C_6H_4\cdot CH<^{CH_2OH}_{CH_2\cdot Cl}$, Kp_{25}. 188—189°. Aus dem mit *Magnesiumbenzylchlorid* erhältlichem Reaktionsprod. gewinnt man *Benzylchlorpropanol* (*Chlormethylbenzyläthanol*), $C_6H_5CH_2\cdot CH<^{CH_2\cdot OH}_{CH_2\cdot Cl}$, Kp_{22}. 165—166°.

Kl. 12o. Nr. 183843 vom 3/10. 1902. [15/4. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoacetyltriaminobasen der Benzolreihe.* Es wurde gefunden, daß es gelingt, die für die Herst. von Azofarbstoffen wertvollen *o-Acetylamino-m-diaminbasen* aus den entsprechenden Dinitroacetylaminoverbb. einheitlich und in glatter Weise zu erhalten, wenn man die Reduktion der o,p-Dinitroverbb. des Acetanilids und Acet-o-toluidids mit Hilfe von gelinde wirkenden Reduktionsmitteln, wie z. B. Eisen u. verdünnter Essigsäure oder geringe Mengen Mineralsäure, vornimmt.

Aus *2,4-Dinitroacetanilid* gewinnt man so *Acetyltriaminobenzol*, prismatische Krystalle, F. 158—159°, sll. in h. W., wl. in k. W., A. und Bzl.; beim Erhitzen über den F. oder beim Kochen mit Eg. entsteht *Aminomethylbenzimidazol*. Das aus Nitro-o-acettoluid durch Weiternitrieren erhältliche *3,5-Dinitro-2-acettoluid* liefert *Acetyltriaminotoluol*, gelblich gefärbte Nadeln (aus h., verd. A.), F. 210—211°. Besonders gute Resultate werden bei Verwendung der bei vorliegendem Verf. erhältlichen Monoacetyltriaminobasen als Entwickler von diazotierten Färbungen bei einer Anzahl von schwarzen Baumwollfarbstoffen erzielt. Die Vorzüge der neuen Basen als Azokomponenten gegenüber den bekannten m-Diaminen treten ferner in den von den p-Diaminen abgeleiteten Trisazofarbstoffen zutage, wie man sie erhält, wenn man die tetrazotierten Kuppelungsprodd. aus 1 Mol. eines p-Diamins u. 1 Mol. γ-Aminonaphtholsulfosäure mit 2 Mol. einer der neuen Basen oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. einer solchen Base und 1 Mol. einer anderen kuppelungsfähigen, nicht sulfierten Base, wie m-Diamin, vereinigt.

Kl. 12o. Nr. 183855 vom 6/4. 1905. [29/4. 1907].

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon*. Das Verf. zur Darst. von *Riechstoffen* aus *Pseudojonon* besteht darin, daß Pseudojonon mit *Dimethylsulfat* behandelt und das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert wird. Die Wrkg. des Dimethylsulfats beruht anscheinend auf seiner Anlagerung an Pseudojonon. Durch Dest. des entstehenden Zwischenprod. mit Wasserdampf wird dieses alsdann zers. Dabei bildet sich eine Mischung verschiedener Verbb., von denen *Jonon* und ein neues *methyliertes Jonon* isoliert werden konnten. Daneben entstehen aber auch andere Ketone und wahrscheinlich Verbb. mit oxydartig oder ätherartig gebundenem Sauerstoffatom, deren Isolierung im reinen Zustande bisher nicht gelungen ist. Man kann das aus Pseudojonon u. Dimethylsulfat entstehende Additionsprod. auch durch Schütteln mit alkal. Agenzien, z. B. mit Natronlauge zers. In diesem Falle wird ein großer Teil des Pseudojonons regeneriert, dem aber die bei der Wasserdampfdestillation entstehenden Umwandlungsprodd. oder ähnliche Stoffe, z. B. *Methylpseudojonon*, beigemengt sind. Man kann diese durch Kochen mit Natriumbisulfitlsg. vom Pseudojonon trennen. Man verfährt aber besser so, daß man das erhaltene Gemisch, wie Pseudojonon mit konzentrierten SS., z. B. mit Phosphorsäure nach dem Verf. der Patentschrift 129027 behandelt. Man erhält dann ganz ähnliche Riechstoffgemische, wie bei der direkten Zers. des Pseudojonon-Dimethylsulfats mit Wasserdampf.

Bibliographie.

Rodriguez, T., Elementos de Quimica moderna. 4. edicion, revisada y aumentada. Friburgo 1907. 8. 136 pg. con 43 figuras. Mark 1,20.

Rühle, H., Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- u. Genußmittel. Stuttgart 1907. gr. 8. 50 SS. Mark 2,40.

Sadtler, S. P., and **Coblentz, V.**, Textbook of Chemistry, intended for the use of Pharmaceutical and Medical. 4. edition, rewritten. Philadelphia 1897. 8. XXIX and 749 pg. cloth. Mark 18.

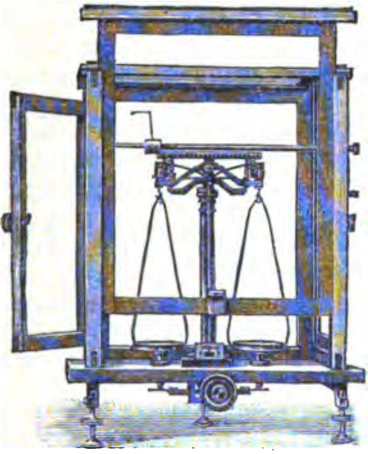
Sexton, A. H., Elementary Textbook of Metallurgy. 4. edition. London 1907. 8. 280 pg. Mark 6,50.

Schluß der Redaktion: den 13. Mai 1907.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original - Sartorius - Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

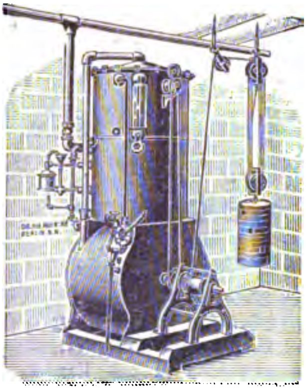
Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$
et des Nombres de Densité des Eléments.
1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [139]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

[127]

Zu verkaufen neue komplette

Destillations-Anlage

2 gußeis. Destillationsblasen à 4000 kg Inhalt, 2 Kühlgefäße 1500 × 2000 mit Kupferschlangen v. Heddick & Röthe, Anschaff.-Wert 5480 M. für 4000 M. Die Anl. stammt aus d. Konkursmasse d. Hemelinger Chem. Industr. **Brügesch & Co., Hemelingen b. Bremen.** [186]

Chemiker

jüngere Kraft in eine **Strohfärberei und Bleicherei gesucht.** Offerte mit Gehaltsansprüchen unter **M. S. 1590** an **Rudolf Mosse, München.** [184]

Spezialhaus

am Wiener Platz, seit 1864 bestehend, bei Ärzten, Apothekern, Drogisten und in Spitälern bestens eingeführt, mit ständigen Provinzagenten u. Reisenden, sucht noch

Vertretung

einer nur leistungsfäh. einschläg. Fabrik. Erste Ref. sowie genügende Fonds stehen zur Verfüg. Gefl. Zuschr. erb. unter **„Chem.-Pharm.-Techn. Agentur u. Vertrieb 62391"** a. d. Ann.-Exp. **M. Dukes Nachf., Wien I,** Wollzeile 9. [183]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Braunstein bis 95 %, Flußspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., **Dampfmineralmahlwerke,**

Arnstadt i. Th. [134]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, ...

Nr. 23.
S. 1609—1656.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. I.
5. Juni.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. O. Brill in London. — Prof. Dr. M. Dittrich in Heidelberg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. A. Franz in Pankow b. Berlin. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in Göttingen. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Pozzi-Escot (E.), App. zur Dest. mit Wasserdampf 1609.
von Ubisch (G.), Galvanometer als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen 1609.
Wulf (Th.), Elektrometer für statische Ladungen 1609.
Löwe (F.), Handspektroskop 1610.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jahn (H.), Wolff (E.) und Goldberger, Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verd. Lsgg. 1610.
Walden (P.), Lösungs- u. Dissoziationswärmen 1611.
Tandler (R.), Verdampfung 1612.
Kleinen, Herst. der Linienspektren von Metallen 1613.
Müller (F. C. G.), Verwendung des Calciummetalls beim Unterricht 1613.

Anorganische Chemie.

Moissan (H.), Im Schwefel enthaltene Gase 1613.
Guntz (A.), Darst. des Ba 1613.
Gustavson (G.), Darst. von Bromaluminium 1614.
Burger (A.), Cersesquioxyd 1614.
Schenck (R.), Semiller (H.) u. Falcke (V.), Redukt. und Carbidbildung beim Eisen 1614.
Dumanski (A.), Kolloidales Eisenhydroxyd und Harnstoff 1615.

Organische Chemie.

Redgrove (H. St.), Berechnung physikalisch-chemischer Konstanten 1616.
Eijkman (J. F.), Verh. der Carboxylgruppe bei der Hydrierung 1616.
Holmberg (B.), Mattisson (K.) u. Jonsson, Mercaptalsäuren 1617.
Holmberg (B.), Methintrithioglykolsäure 1617.
Fittig (R.), Müller (A.), von Panayeff (J.), Peters (W.) und Lentz (F.), Dilactone 1618.
Harries (C.) und Kircher (K.), Diacetylcarbonsäure 1622.

Ciamician (G.) und Silber (P.), α-Amino- und Iminosäuren 1622.
Schroeter (G.) und Stassen (C.), Bildung eines Tetramethylenringes durch Kondens. v. symm. Dimethylacetondicarbonsäureester 1622.
Schroeter (G.), Einw. von CO_2 auf Phenylmagnesiumbromid 1624.
Meerwein (H.) und Schroeter (G.), Nitrierung der β-Phenylglutarsäure 1624.
Schroeter (G.), Wülfing F.), Leverkus (O.) und Kesseler (H.), β-Alkylzimtsäuren 1625.
Schroeter (G.), Dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure 1628.
Tswett (M.), Spektralanalyt. Unterss. über Chlorophylline und Chlorophyllane 1631.
Kym (O.), Kondensationen mit Harnstoff 1631.
Wheeler (H. L.), Johnson (T. B.) und Johns (C.), Uracil-5-carbonsäure 1632.
Michaelis (L.) und Rona (P.), Löslichkeit von Albumosen und Fermenten 1634.

Physiologische Chemie.

Senft (E.), Myelinformen bildende Substanz in Gingkosamen 1635.
Grimmer (W.), Wrkg. der proteolyt. Enzyme der Nahrungsmittel 1635.
Fischer (A.), H- u. OH-Ionen als Keimungsreize 1636.
Meyer (A.) u. Schmidt (E.), Wanderung der Alkaloide aus dem Pfropfreise in die Unterlage 1436.
Jacoby (M.), Fermente u. Antifermente 1636.
Preti (L.), Immunisatorische Antidiastasen 1637.
Mandel (J. A.) u. Levene (P. A.), Glucothionsäure in Leukocyten 1637.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kostytschew (S.), Alkoholgärung von Aspergillus niger 1637.
Kohl (F. G.), Glykogen; Sporulation der Hefe 1637.
Ehrlich (F.), Fuselölbildung 1637.
Rothenbach (F.) u. Hoffmann (W.), Erhöhung der Oxydationswirkung der Essigbakterien durch Zusatz von Eisen- und Mangansalzen 1637.
Greigh-Smith (R.), Fixierung v. N durch knöllchenbildende Bakterien 1638.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wada (T.), Analysen japanischer Mineralien 1638.
Canaval (R.), Magnesitvorkommen 1639.
Belowsky (M.), Petrographie des westlichen Nord-Grönlands 1639.
Bastin (E. S.), Gebrannte Tone und natürl. Schlacken in Ost-Wyoming 1639.
v. Knebel (W.), Basaltmaare 1639.

Analytische Chemie.

Pozzi-Escot (E), Ureometer 1640.
Vetere (V.), Best. von SO_2 im Wein 1640.
Repiton (F.), Best. des Chlors im Harn 1640.
Lehnkering (P.), Best. des Fe in Eisenerzen 1640.
Pozzi-Escot (E.), Vanillin-Salzsäure zur Feststellung der löslichen Fermente 1641.
Goske (A.), Best. der Reichert-Meißlschen und der Polenskeschen Zahl 1641.
Babington (F. W.), Holzgeist in Aceton 1641.
Turner (J. L.) u. Vanderkleed (Ch. E.), Best. von Acetanilid und Phenacetin in pharmazeut. Präparaten 1641.
Bertarelli (E.), Verfälschung von Mehlen mit Steinnuß 1641.
Mann (E. A.) und Stacey (C. E.), Unters. von Handelsspirituosen 1642.
Gawalowski (A.), Harnanalyse 1642.
Lavesson (H.), Best. der reduzierenden Stoffe im Harn 1642.
Peroni (B.), Emetin 1643.
Macadie (W.), Analyse photographischer Entwickler 1644.

Technische Chemie.

Gans (R.), Verbesserung von Trink- u. Gebrauchswasser durch Aluminatsilicate oder künstliche Zeolithe 1644. — Reinigung des Trinkwassers von Mn durch Aluminatsilicate 1645.
Schury und Bujard, Torfbrei- u. Kohlebreiklärung 1646.
Reichle (K.) u. Dost (K.), Schlammverwertung durch Vergasung 1646.
Howles (F.), Elektrotherm. Verbrennung des atmosphär. N 1647.
Guye (Ph. A.), Elektrochem. Stickstoffverbindung 1647.
Schramm (W. H.), Holzvergilbung 1647. — Vergrauen der Hölzer 1647. — Farbenangaben bei Hölzern 1648.

Patente.

Goldschmidt (M.), Darst. von Formaldehyd und Ameisensäuremethylester 1648*.
Merck (E.), Darst. von 5-Dialkyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidinen 1648*.
Knoop (F.) und Windaus (A.), Darst. von α-Methylimidazol 1648*.
Darmstädter (F.), Elektrolyt. Darst. von Hydrazokörpern 1649*.
Erdmann (E.), Darst. einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure 1649*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. von Benzoylalkylaminomethylpentanolen 1649*.
Friedlaender (A.), Verfahren, um Phenol etc. in W. l. zu machen 1650*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoesäureäthylester 1651*.
Sachs (F.), Darst. v. Aminonaphtholen 1651*.
Wedekind (R.) & Co., Darst. von Trichloranthraflavinsäure 1651*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Ersatz der Sulfogruppen durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen 1652*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Säurenitrilen 1652*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren 1653*.

Bibliographie 1654.

Namenregister.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1651.
Babington, C. W. 1641.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1652.
Bastin, E. S. 1639.
Belowsky, M. 1639.
Bertarelli, E. 1641.
Bujard 1646.
Burger, A. 1614.
Canaval, R. 1639.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 1649.
Ciamician, G. 1622.
Darmstädter, F. 1649.
Dost, K. 1646.
Dumanski, A. 1615.
Ehrlich, F. 1637.
Eijkman, J. F. 1616.
Erdmann, E. 1649.
Falcke, V. 1614.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1652. 1653.
Fischer, A. 1636.
Fittig, R. 1618.
Friedlaender, A. 1650.
Gans, R. 1644. 1645.
Gawalowski, A. 1642.
Goldberger, 1611.
Goldschmidt, M. 1648.
Goske, A. 1641.
Greig-Smith, R. 1638.
Grimmer, W. 1635.
Guntz, A. 1613.
Gustavson, G. 1614.
Guye, Ph. A. 1647.
Harries, C. 1622.
Hoffmann, W. 1637.
Holmberg, B. 1617.
Howles, F. 1647.
Jacoby, M. 1637.
Jahn, H. 1610.
Johns, C. 1632.
Johnson, T. B. 1632.
Jonsson 1617.
Kesseler, H. 1627.
Kircher, K. 1622.
Kleinen 1613.
v. Knebel, W. 1639.
Knoop, F. 1648.
Kohl, F. G. 1637.
Kostytschew, S. 1637.
Kraus, P. 1619.
Kym, O. 1631.
Lavesson, H. 1642.
Lehnkering, P. 1640.
Lentz, F. 1621.
Levene, P. A. 1637.
Leverkus, O. 1627.
Löwe, F. 1610.
Macadie, W. 1644.
Mandel, J. A. 1637.
Mann, E. A. 1642.
Mattisson, K. 1617.
Meerwein, H. 1624.
Merck, E. 1648.
Meyer, A. 1636.
Michaelis, L. 1634.
Moissan, H. 1613.
Müller, A. 1618.
Müller, F. C. G. 1613.
von Panayeff, J. 1620.
Peroni, B. 1643.
Peters, W. 1621.
Pozzi-Escot, E. 1608. 1640. 1641.
Preti, L. 1637.
Redgrove, H. St. 1616.
Reichle, K. 1646.
Repiton, F. 1640.
Rona, P. 1634.
Rothenbach, F. 1637.
Sachs, F. 1651.
Schenck, .
Schmidt, E
Schramm, W 1648.
Schroeter, G. 1624. 1625.
Schury 1646.
Semiller, H. 16
Senft, E. 1634.
Silber, P. 1622.
Stacey, C. E. 1642.
Stassen, C. 1622.
Tandler, R. 1612.
Tswett, M. 1631.
Turner, J. L. 1641.
v. Ubisch, G. 1609.
Vanderkleed, Ch. E. 1641.
Vetere, V. 1640.
Wada, T. 1638.
Walden, P. 1611.
Wedekind, R. & Co. 1651.
Wheeler, H. L. 1632.
Windaus, A. 1648.
Wolff, E. 1611.
Wülfing, F. 1626. 1627.
Wulf, Th. 1609.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

23. Mai 1907.

6d. S. 21426. **Rohspiritus**, Verfahren zur Reinigung von — durch Ausscheidung von Fuselölen und anderen Verunreinigungen in der Kälte unter Benutzung von Kohlensäure. Dr. Friedrich Sauer, Potsdam. 31/7. 1905.

6e. D. 17381. **Essig**, Verfahren zur Herstellung von — nach dem Orleansverfahren. H. Dechert, Schweinfurt. 7/8. 1906.

12i. C. 14170. **Schwefel**. Verfahren zur Trennung von — von solchen enthaltenden Materialien durch Extraktion. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 12/12. 1905.

12i. D. 17418. **Polysulfate der Alkalien**, Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger —. Dr. Otto Dieffenbach, Darmstadt. 13/8. 1906.

12i. K. 31987. **Ozonanlage**, bestehend aus Hochspannungsquelle, Kondensator, Ozonisator und Funkenstrecke. Samuel M. Kintner, Pittsburg, V. St. A. 30/4. 1906.

12o. A. 13047. **Urethan der m-Amino-p-aethoxybenzoesäure**, Verfahren zur Darstellung des —. A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 6/4. 1906.

12o. C. 14706. **Amide der höheren Fettsäuren**, Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von —. Chemische Werke Hansa G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen. 16/6. 1906.

12o. C. 14982. **Aluminiumsalze organischer Säuren**, Verfahren zur Darstellung unlöslicher od. schwerlöslicher —; Zus. z. Anm. C. 14531. Chemische Werke Fritz Friedlaender G. m. b. H., Berlin. 4/9. 1906.

12p. K. 32487. **Verbindung aus o-Nitromandelsäure**, Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden —; Zus. z. Pat. 184693. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. 16/7. 1906.

22f. L. 23495. **Brokatfarben**, Verfahren zur Herstellung von — aus Conchyliengehäusen. Dr. Richard Lindhorst, Schramberg. 20/11. 1906.

22h. I. 9042. **Lacke**, Verfahren zum Filtrieren von —. Internationale Elektra-Lack-Werke G. m. b. H., System Dr. Kronstein, Bruchsal-Karlsruhe. 5/4. 1906.

24e. K. 33273. **Wassergas**, Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von —. Eugen Kress, Berlin. 20/11. 1906.

40a. H. 36618. **Erze**, Verfahren zum Brikettieren von kieseligen —. Heinrich Heekmann, Saarbrücken. 2/12. 1905.

40c. J. 8826. **Kupfer**, Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von — aus seinen Erzen. Lucien Jumau, Paris. 9/12. 1905.

78c. P. 15797. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Geo Prillwitz, Berlin. 24/2. 1904.

78d. B. 44668. **Photographische Belichtung**, Präparate für —; Zus. z. Pat. 184802. Julius Benk, Nikolassee, Kr. Teltow. 22/11. 1906.

80b. C. 15084. **Portlandzement**, Verfahren zur Erhöhung der Erhärtungsfähigkeit von —. Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H., Berlin. 10/11. 1906.

80b. T. 10956. **Porzellan**, Verfahren zur Herstellung von feuerfestem —. Anton Schöfl, München und Trautmann & Mayer, München. 24/1. 1906.

27. Mai 1907.

12e. E. 11422. **Staub**, Verfahren zum Niederschlagen von — oder zum Abscheiden von Teer,

Klasse:
Fett und anderen Unreinigkeiten aus Gasen. Julius Albert Elsner, Dortmund u. B. H. Thwaite, London. 12/1. 1906.
12n. Sch. 24180 u. 26489. **Kobalt, Nickel und Mangan,** Verfahren zur Abscheidung von — aus Rohlaugen unter gleichzeitiger Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel. Dr. Gustav Schreiber, Gerstungen. 7/8. 1905 u. 22/10. 1906.
12o. H. 37259. **Chloride der aromatischen Reihe,** Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von —. Dr. A. Hesse, Wilmersdorf b. Berlin. 26/2. 1906.
12o. R. 23581. **Camphersäurealkylester,** Verfahren zur Darstellung der neutralen —. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 5/11. 1906.
12o. R. 23866. **Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure,** Verfahren zur Darstellung von —. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 15/1. 1907.
22a. B. 45082. **Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe,** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/12. 1906.
22e. G. 23772. **Küpenfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer —; Zus. z. Anm. G. 23771. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 17/10. 1906.
39a. L. 21502. **Nitrocellulose,** Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus reiner —. Johann Nicolaus Ludwig, Mainz, 6/9. 1905.
39b. C. 14923. **Plastische Massen,** Verfahren zur Verarbeitung von Hornabfällen und ähnlichen Substanzen zu —. Dr. C. Claeßen, Berlin. 30/8. 1906.
42l. B. 43182. **Gascalorimeter.** Clifford Hewell Beasley, Smethwick Stafford, Großbrit. 22/5. 1906.
42i. H. 38952. **Widerstandsthermometer und Wheatstonesche Brücke,** Schaltungsanordnung für die Messung der Temperatur mit —. Fa. W. C. Heraeus, Hanau a. M. 12/10. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt" sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

Preussischer Beamten-Verein
zu Hannover.
Lebensversicherungsverein auf Gegenseitigkeit.

(Protektor: Seine Majestät der Kaiser.) [118]

Lebens-, Kapital- (Aussteuer- und Militärdienst-), Leibrenten- und Begräbnisgeld-Versicherungs-Anstalt für alle deutschen Reichs-, Staats- und Kommunal- etc. Beamten, Geistlichen, Lehrer, Rechtsanwälte, Ärzte, Tierärzte, Apotheker, Chemiker, Redakteure, Ingenieure und geprüften Baumeister, sowie für Privatbeamte in gesicherten Stellungen. Keine bezahlten Agenten und infolgedessen niedrige Verwaltungskosten.

Versicherungsbestand Ende Januar 1907: 78370 Versicherungen über 298733150 Mk. Kapital und 1019397 Mk. 80 Pf. jährliche Rente.

Reiner Zugang im Monat Januar 1907: 474 Versicherungen über 2934800 M. Kapital und 7420 M. jährliche Rente.

Vermögensbestand 103461000 Mk.

Alle Gewinne werden zu Gunsten der Mitglieder der Lebensversicherung verwendet. **Die Zahlung der Dividenden, die von Jahr zu Jahr steigen und bei Versicherungen aus dem Jahre 1877 bereits 80 bis 90% der Jahresprämie betragen, beginnt mit dem ersten Jahre.**

Zusendung der Drucksachen erfolgt auf Anfordern kostenfrei durch

Die Direktion des Preussischen Beamten-Vereins in Hannover.

Bei einer Drucksachen-Anforderung wolle man auf die Ankündigung in dies. Blatte Bezug nehmen.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,

Gegründet 1864. **Darmstadt.** Gegründet 1864.

Trocken-Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngerfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jederz. im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt. [153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer-Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 23. 5. Juni.

Apparate.

Emm. Pozzi-Escot, *Über einen Apparat zur Destillation mit Wasserdampf.* Vf. weist nochmals darauf hin (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 290; C. 1906. II. 907), daß der von ihm angegebene App. zur Wasserdampfdest. (Ann. Chim. analyt. appl. 9. 209; C. 1904. II. 489) nicht wie SAUNIER (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 316; C. 1906. II. 1290) angibt, dem App. von CASENAVE nachgebildet, sondern, wie letzterer selbst brieflich zugab, viel einfacher und brauchbarer sei. Um Überschäumen zu verhüten, empfiehlt sich Zugabe von etwas reiner Vaseline, eine besondere Vorrichtung dazu aus Metall, wie sie HUBERT u. SAUNIER angeben, ist nicht nötig; es genügt ein dichter Pfropfen aus Glaswolle. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 102—3. 15/3. Lima. Staatl. Ackerbau- u. Tierarzneischule.) DITTRICH.

G. v. Ubisch, *Das Galvanometer als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen.* Schaltet man in den Stromkreis ein Mikrophon, das mit der Periode des Wechselstroms synchron ist, so wird die eine Phase weit stärker geschwächt als die andere, und das Galvanometer kann einen einseitigen Ausschlag zeigen, so daß es z. B. für Leitfähigkeitsmessungen verwertbar wird. Die Mikrophonmembran muß durch mechanische oder elektrische Übertragung gezwungen werden, die Wechselstromschwingungen mitzumachen. (Anlehnen an das Induktorium oder Montieren auf einen gemeinsamen Resonanzkasten.) Dann ist schon ein mittelfeines Galvanometer ein empfindlicheres Instrument als ein Telephon. Der Vf. beschreibt eine kompliziertere, aber empfindlichere Anordnung, mit der Leitfähigkeits- u. Selbstinduktionsmessungen angestellt werden. Die Leitfähigkeitsmessung konnte auf etwa 0,04 % genau gemacht werden. Das Mikrophon ließ etwa $^1/_3$ des Wechselstroms als Gleichstrom durch. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 61—66. 15/2. [25/1.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theod. Wulf, *Ein neues Elektrometer für statische Ladungen.* Der Vf. ersetzt die Aluminiumblättchen des gewöhnlichen Elektroskops durch zwei mit Pt-Überzug versehene, mehrere cm lange Quarzfäden, die durch ein angehängtes Stanniolblättchen auch an ihrem unteren Ende zusammenhängen, so daß sie sich bei einer Ladung etwas voneinander entfernen [0]. In der Mitte wird der Abstand mittels eines Mikroskops mit Okularmikrometer gemessen. Die Blättchen stellen sich aperiodisch ein, kleben nicht, lassen sich ganz scharf ablesen. Die Kapazität des Instruments ist klein und von der Ladung fast unabhängig. Das Instrument ist empfindlicher als das Al-Elektroskop. Von 60 Volt an ist der Ausschlag der Spannung streng proportional, das Instrument ist jedoch von 10 Volt an benutzbar. Es stellt sich sehr rasch ein, so daß es als Oszillograph verwendet werden kann. Die Aufstellung u. Handhabung ist denkbar bequem. Zu beziehen durch GÜNTHER u. TEGETMEYER (Braunschweig) (DRP.). (Physikal. Ztschr. 8. 246—48. 15/4. [10/3.] Valkenburg. Holland-L. Physik. Inst. d. IGNATIUS-Coll.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Löwe, *Handspektroskop.* Das Spektroskop ruht auf einem *Stativ*, welches zugleich das Reagensglas mit der zu untersuchenden Fl. direkt vor dem Spalt des Spektroskops mittels einer Klammer festhält. Die Lichtquelle muß in der Verlängerung der Achse des Spektroskops stehen. Benutzt man Tageslicht als Lichtquelle, so läßt sich der App. von seinem Fuße abheben und mit einer Hand gegen den Himmel halten. — Zu beziehen von den Optischen Werkstätten von Carl Zeiss in Jena. (Pharm. Zentralhalle **48**. 356. 2/5. Jena.) Hahn.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Jahn, *Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen.* Gemeinschaftlich mit seinen Schülern setzt Vf. seine genauen Bestst. der Überführungszahlen der Kationen in einer Reihe von Elektrolyten (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 673; C. **1901**. II. 455) fort. Die Messungen in wss. Lsgg. seien in folgender Tabelle zusammengestellt, worin V das Volumen der Lsg. in Litern, welche 1 g-Mol. des Elektrolyten gelöst enthält, w_k den von der Konzentration unabhängigen Grenzwert der *Überführungszahl des Kations* bedeutet:

Elektrolyt	Temperatur	V	w_k	bearbeitet mit
Salzsäure	0°	60—150	0,846	P. Joachim und E. Wolff.
„	18°	30—150	0,833	
„	30°	60—160	0,816	
Natriumchlorid . .	0°	30—150	0,387	H. Schulz.
„ . .	18°	8— 14	0,395	
„ . .	30°	8—150	0,404	
Ammoniumchlorid .	0°	60—120	0,490	H. Schulz und Jul. A. Hertz.
„ .	18°	60—120	0,492	
„ .	30°	30—120	0,495	
Kaliumchlorid . .	0°	60—150	0,494	Jul. A. Hertz.
„ . .	18°	5— 22	0,494	
„ . .	30°	20—150	0,499	
Silbernitrat . . .	30°	30—150	0,482	E. Berliner.
Kaliumsulfat . . .	18°	110—240	0,494	S. Goldlust.
Natriumsulfat . .	18°	120—240	0,391	
Cadmiumsulfat . .	18°	120—240	0,387	
Magnesiumsulfat. .	18°	180—300	0,386	M. Hugbrechts.
„ . .	30°	120—180	0,387	
Schwefelsäure. . .	18°	16—180	0,824	
„ . . .	18°	250	0,845	
„ . . .	30°	60—170	0,815	
„ . . .	30°	220—250	0,838	

Dazu ist zu bemerken: Die Überführungszahl des H˙ in verd. HCl wurde etwas höher gefunden als früher und stimmt nunmehr mit dem Wert von Noyes und Sammet (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 49; C. **1903**. I. 912) sehr gut überein. Die Überführungszahlen der Kationen ändern sich im Falle von HCl, NaCl, KCl, $AgNO_3$, mit steigender Temperatur deutlich in dem Sinne, daß sie sich dem Wert 0,5 nähern. Im Falle des NH_4-Ions ist der Einfluß der Temperatur gering, offenbar weil hier w_k sehr nahe dem Grenzwert 0,5 liegt. Für $MgSO_4$ ist der Temperatureinfluß sehr klein, doch wird hier bei höherer Temperatur der von der Konzentration unabhängige Grenzwert von w_k schon bei konzentrierteren Lsgg. erreicht. Eigentümlich verhält sich H_2SO_4, indem zunächst ein über ein großes Konzentrationsgebiet konstanter Wert erreicht wird (bei 18° w_k 0,824, also nahe den Werten für HCl und HNO_3), dann aber bei weiterer Verdünnung eine weitere erhebliche Steigerung von

w_k eintritt. Offenbar tritt hier erst in den sehr stark verd. Lsgg. die Spaltung in drei Ionen ein.

In wss.-alkoh. Lsgg. werden bei 18° einige Überführungszahlen gemessen, um den Einfluß des Lösungsmittels auf den Wert von w_k festzustellen:

Elektrolyt	Gehalt des Lösungsmittels an A.	V	w_k	bearbeitet mit
Salzsäure	10%	120—150	0,846	P. Joachim.
„	15 „	150	0,847	
„	20 „	120—150	0,862	
Natriumchlorid . .	8 „	60—120	0,406	A. Eisenstein.
„ . .	16 „	60—120	0,413	
„ . .	25 „	80— 90	0,422	
„ . .	33 „	60— 90	0,426	
Kaliumchlorid . .	8 „	30—120	0,505	E. v. Hornbostel.
„ . .	20 „	30— 90	0,519	

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die Überführungszahlen der Kationen bei den untersuchten binären Elektrolyten stark mit dem Gehalt des Lösungsmittels an A. ansteigen. Ferner scheint aus den Zahlen für HCl hervorzugehen, daß der von der Konzentration unabhängige Grenzwert w_k in alkoh. Lsgg. erst bei größeren Verdünnung als in rein wss. Lsgg. erreicht wird. Die Beweglichkeit des Cl' wird, wie aus den Messungen der *Leitfähigkeit alkoh. Salzsäurelsgg.* hervorgeht, durch den Alkoholzusatz stärker beeinflußt als die des H˙. — Für *Bariumchlorid* wird die *Überführungszahl des Anions* w_a in rein wss. Lsgg. gemeinsam mit **E. Wolff** bei 0° und V = 180—300° zu w_a 0,562, bei 30° im gleichen Verdünnungsbereich zu w_a 0,556 bestimmt. Es nähert sich also w_a mit steigender Temperatur deutlich dem Grenzwert 0,5. In wässerig-alkoholischen Lsgg. von $BaCl_2$ wird w_a gemeinsam mit **Goldberger** gemessen. Es ist in 10%ig. A. w_a 0,545, in 20%ig. 0,546, in 25%ig. 0,551 und in 40%ig. 0,536. Hier verhält sich also Bariumchlorid völlig anders als die binären Elektrolyte, indem die Überführungszahl des Anions (u. nicht des Kations) mit Alkoholzusatz steigt, u. zwar offenbar bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 641—58. 9/4. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ. [Aus dem Nachlaß des Vf. veröffentlicht von W. Nernst.].) Brill.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Dissoziationsmittel. VII. Teil. Lösungs- und Dissoziationswärmen.* Die Lösungswärmen des KJ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind bald positiv, bald negativ (S. 1379), dementsprechend haben auch die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit wechselndes Vorzeichen (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 714; C. **1906**. II. 483). Der Vf. prüft den quantitativen Zusammenhang beider Größen für KJ in A., Aceton und Acetonitril an der Hand der Gleichungen von Van't Hoff und Van Laar, indem von derselben Lsg. D., Leitvermögen und Löslichkeit — unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln — bestimmt werden. Die Versuchstemperaturen sind 0 u. 25°, stets wird von übersättigten Lsgg. ausgegangen. Auf Reinigung der Präparate u. Ausschluß von Feuchtigkeit wird große Sorgfalt verwendet. Die — gar nicht oder nur schwach platinierten — Elektroden werden mit Lösungsmittel oder Lsg. vorher durchtränkt.

Für das Leitvermögen von KJ in Aceton sind von anderen Forschern ziemlich differierende Werte gefunden worden. Die Werte für λ_∞ und für den Dissoziationsgrad sind mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Lösungswärmen ist durchweg be-

friedigend, so daß man schließen kann, daß die osmotischen und elektrolytischen Grundsätze gelten.

Lösungsmittel	Temperatur	g KJ in 100 g Lösungsmittel	λ ges.	v	λ_∞	Dissoziationsgrad	Lösungswärme in kg Cal. gef.	Nach VAN'T HOFF	Nach VAN LAAR
A.	25°	1,932	22,64	11,1	52	0,435	−2,204	−2,250	−2,336
	0°	1,428	15,74	14,7	32	0,492			
Acetonitril	25°	1,935	101,7	11,1	203	0,501	+2,409	+2,388	+2,087
	0°	2,382	78,1	8,8	154	0,504			
Aceton	25°	1,436	73,8	14,8	207	0,357	+4,079	+4,544	+4,089
	0°	2,335	58,5	8,9	165	0,356			

Dissoziationswärmen sind bisher nur für wss. Lsgg. bestimmt worden. Der Vf. berechnet die Werte für KJ und für *Tetraäthylammoniumjodid* in W., A., Acetonitril und Aceton, bezw. in Methylalkohol, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid und Furfurol. Benutzt wird die Formel:

$$Q = R\,T^2 \frac{2-\alpha}{1-\alpha}\,\frac{d\log\alpha}{d\tau} = 3754 \times 10^3 \times \frac{2-\alpha_m}{1-\alpha_m}\,\frac{\Delta\log_{10}\alpha}{\Delta t}.$$

Die Gleichung wird für KJ und KNO_3 in W. durch Vergleich mit den von ARRHENIUS und VAN LAAR gefundenen Werten geprüft. Es werden stets Lsgg. benutzt, die verdünnter als 0,1-n. sind. Für KJ schwanken die Werte der Dissoziationswärmen in den vier Lösungsmitteln zwischen —940 und —1060 g-Cal. pro Molekül. Beim Zerfall in die Ionen wird also in allen Lösungsmitteln die gleiche Wärmemenge entwickelt, während bei der Dissoziation des Tetraäthylammoniumjodids im Mittel 60 g-Cal. pro Molekül absorbiert werden (Grenzwerte +45 und +78 g-Cal.). Es ergibt sich also der Schluß, daß die Dissoziationswärme eines gegebenen binären Elektrolyten von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, falls der Elektrolyt in den verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Molekulargröße besitzt und sich in die gleichen Ionen spaltet. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 192—211. 30/4. [Febr.] Riga. Phys.-chem. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rud. Tandler, *Studie zur Verdampfung.* Die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung und die TROUTONsche Beziehung scheibt Vf.: $ln(p-p_0) = C\cdot ln(T-T_0)$ und $C = \lambda_0/RT_0$. Dann wird C eine „charakteristische, universelle Konstante des Siedeprozesses“ deren Wert im Mittel 10,6 beträgt. Daraus, daß C, wie schon TROUTON gezeigt hat, für eine große Anzahl von Stoffen denselben Wert hat, schließt Vf., daß die Verdampfung ein Vorgang sei, der sich nur zwischen den Molekülen als solchen abspielt und von der speziellen Beschaffenheit der Stoffe unabhängig ist. In den Fällen wo $C = \lambda_0/RT_0$ vom normalen Wert 10,6 stark abweicht, zeigen auch die aus beiden Formeln abgeleiteten C-Werte untereinander die größte Diskrepanz. Vf. nimmt an, daß das nur bei solchen Stoffen der Fall ist, die Neigung zu Assoziation oder Dissoziation zeigen. Für diese Fälle soll der Formel für C ein Korrektionsglied $\alpha q/RT_0$ zugefügt werden, worin q die Wärmetönung der betreffenden Nebenreaktion, α den Dissoziationsgrad bedeuten.

Wird $C = 10{,}6$ angenommen, so wird die **Siedekonstante** einer Fl. $E = TM/1060$, eine Formel, die Vf. zur Benützung empfiehlt, wenn die spezifische Verdampfungswärme nicht bekannt ist. Die Übereinstimmung zwischen nach dieser Formel berechneten und beobachteten Werten von E ist nicht sehr gut; aber die Formel reicht aus, wo es sich nur um die Entscheidung zwischen zwei Multipla handelt. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 753—59. 9/4. [Jan.] Brünn.) BRILL.

Kleinen, *Bequeme Herstellung der Linienspektren von Metallen.* Man stellt aus dem feinen Pulver des Metalls und Gummilsg. einen dicken Brei auf einer Glasplatte her und trägt von diesem eine genügende Menge auf die untere Kohle ringsherum auf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 108. März.) LEIMBACH.

Friedrich C. G. Müller, *Einige Bemerkungen über die Verwendung des Calciummetalls beim Unterricht.* Durch Dickenmessung eines gedrehten, exakten Zylinders findet Vf. für metallisches Ca D. 1,52. Die folgenden Unterss. wurden mit Drehspänen angestellt. Das Ca des Handels verbrennt an der Luft mit glänzender Flamme wie das Mg, aber nicht so vollständig, u. unter Knattern u. Spritzen, wohl infolge $CaCl_2$-Einschlüssen. Im W. entwickelt Ca nur ganz kurz H_2 und hinterläßt dann einen gegen W. sehr beständigen, aber noch sehr metallreichen Rückstand. Ganz geringe Mengen HCl, aber auch $CaCl_2$ oder NaCl im W. lassen die H_2-Entw. stürmisch und vollständig verlaufen. Ähnlich wie Chloride wirken Nitrate; nur wird infolge von Nitritbildung etwas zu wenig H erhalten. Carbonate, Sulfate und Phosphate erwiesen sich unwirksam. Da das käufliche Ca stets Einschlüsse von $CaCl_2$ enthält, u. diese seine Beständigkeit in Frage stellen, empfiehlt es sich, von den bezogenen Ca-Stangen vor dem Aufbewahren das $CaCl_2$ mit viel W. und einer Bürste abzuwaschen. Da das käufliche Ca etwa 4—5% H_2 weniger entwickelt, als die Rechnung verlangt, so muß es außer $CaCl_2$ noch erhebliche Mengen anderer Fremdstoffe enthalten. CO_2 ließ sich nicht nachweisen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 103—4. März.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Über die im Schwefel enthaltenen Gase.* Nach MALUS (Ann. Chim. et Phys. [7] **24**. 491; C. **1902**. I. 169) enthält der S im natürlichen Zustande Gase. Vf. hat bei einer Wiederholung der Verss. von MALUS festgestellt, daß die von letzterem Forscher beobachtete Gasentw. auf die Einw. des S auf das Glas in Ggw. einer Spur W. zurückzuführen ist. Absolut trockner S entwickelte bei 160° innerhalb 36 Stunden keine Spur von Gas. Es bildeten sich dagegen geringe Mengen von SO_2, wenn der S zuvor 24 Stunden an der Luft gelegen, also etwas W. angezogen hatte. Enthielt der S noch mehr Feuchtigkeit, so lieferte er, wenn er 72 Stunden auf 170° erhitzt wurde, neben SO_2 auch etwas H_2S. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 433—36. April.) DÜSTERBEHN.

A. Guntz, *Über die Darstellung des Bariums.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. I. 320; II. 1037). Nachzutragen ist folgendes: Das MAQUENNEsche Gemisch von CaO u. Mg absorbiert bekanntlich bei Rotglut N unter B. von Ca_3N_2. Die Annahme, daß sich hierbei zunächst Ca gemäß der Gleichung: $Mg + CaO = Ca + MgO$ bildet, ist unzutreffend, da die Rk. umgekehrt verlaufen müßte. Die Einw. des Mg auf CaO erklärt sich vielmehr durch die B. eines bei niedriger Temperatur beständigen *Calciumsuboxyds*, Ca_2O, welches, wie das metallische Ca, N unter B. von Ca_3N_2 absorbiert:

$$3\,Ca_2O + N_2 = Ca_3N_2 + 3\,CaO.$$

Wenn sich nach MOISSAN beim Erhitzen von CaO mit Mg in Ggw. von überschüssigem Na metallisches Ca bildet, so geschieht dieses deshalb, weil das Ca_2O sich in Ggw. des geschmolzenen Na zers., letzteres das Ca auflöst und vor der umgekehrten Rk.: $Ca + MgO = CaO + Mg$ schützt. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 437—50. April.) DÜSTERBEHN.

G. Gustavson, *Notiz über die Darstellung von Bromaluminium.* Die vom Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **63**. 110; C. **1901**. I. 814) angegebene Darst. von $AlBr_3$ ist in LASSAR-COHNs „Arbeitsmethoden" 1907. S. 354, insofern falsch beschrieben, als die Einw. von Br auf Al in einer Röhre erfolgen soll und nicht in einer Retorte; diese wird als Vorlage benutzt, damit vor der Dest. das $AlBr_3$ ein Umfüllen vermieden wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 328. 26/4. [25/3.] St. Petersburg.) FRANZ.

Alfred Burger, *Cersesquioxyd.* Die Reduktion des Ceroxyds mit metallischem Ca führt nicht zu Cermetall, sondern zu Cersesquioxyd. Die Darst. dieser Verb. ist anscheinend bisher vergeblich versucht worden. Vf. erhielt sie als hellgelbgrünes Pulver, das durch Salmiaklsg. vom beigemengten CaO und Ca am besten bei —10° getrennt werden konnte. Das Pulver verbrannte schon bei ca. 200° unter schwachem Aufleuchten zu weißgelbem Cerdioxyd. Der Sauerstoffgehalt reicht nicht an den theoretischen heran. Das getrocknete Prod. nimmt beim Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefäßen leicht O auf. Daß eine stärker reduzierte Ce-Verb. nicht entsteht, ließ sich durch besondere Verss. nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1652—55. 27/4. [30/3.] Berlin. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Rudolf Schenck, H. Semiller u. V. Falcke, *Experimentelle Studien über die Reduktion und die Carbidbildung beim Eisen.* Frühere Unterss. von SCHENCK und HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2132 u. 2139; C. **1905**. II. 191 u. 192) hatten Drucke für das Rk.-Gleichgewicht Fe, FeO, CO, CO_2, C ergeben, die mit solchen nach Unterss. anderer Autoren abgeleiteten nur unter der Annahme im Einklang stehen, daß verschiedene Kohlenstoffmodifikationen experimentell benutzt wurden. Bei der vorliegenden Unters. hat sich herausgestellt, daß die Kurven für Kohlenoxydkohle und Graphit trotz naher Kongruenz nichts miteinander zu tun haben, sondern verschiedenen univarienten Gleichgewichten entsprechen. Da zwei Gase im Gleichgewicht vorhanden sind, so müssen die Druckwerte durch solche über die Zus. der Gase noch ergänzt werden. Die Verhältnisse erfahren noch eine Komplikation durch das Auftreten von Eisencarbid (FeC_3). Über die Versuchsanordnung, die von der früheren nicht wesentlich abwich, vgl. das Original.

I. System Fe, FeO, C (amorph) CO, CO_2. Es wurden die Entwicklungsdrucke beim Erhitzen eines Gemisches von Fe, FeO und amorphem C bestimmt. Die Zus. des Gases ergibt sich aus folgenden gekürzten Tabellen:

	Zu I.						Zu II.	
Temperatur	556°	596°	651°	566°	629°	659°	660°	700°
Druck in mm	137	296	571	141	402	726,5	129	306
Zus. des Gases % CO	53,7	55,5	57,9	53,1	55,6	57,5	59,6	60,4
% CO_2	46,3	44,5	42,1	46,9	44,4	42,5	40,4	39,6
	SEMILLER							

II. System Fe, FeO, Graphit, CO, CO_2. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist ist hier viel langsamer als bei I. Bei 660° war erst in 3 Tagen Gleichgewicht erreicht.

III. System Fe_3C, FeO, C (amorph) CO, CO_2. Nimmt man kleine Mengen Fe und ein großes CO-Volumen, so entsteht das Gleichgewicht:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$$

Temperatur	672°	722°	774°
Druck in mm	131	298	562
Zus. des Gases % CO	86	87,5	89,5
% CO_2	14,0	12,5	10,5

Aus Berechnungen unter Zugrundelegung dieser Werte geht hervor, daß der Zementit leichter oxydierbar ist als das metallische Eisen. Zwischen Zementit, Oxydul und den Gasen besteht die Beziehung: $3FeO + 5CO \rightleftharpoons Fe_3C + 4CO_2$.

IV. System Fe_3O_4, FeO, C (amorph), CO, CO_2. Wenn man Ferrooxalat an der Luft zers., dann durch Behandeln mit CO eine Mischung von Oxydul u. amorphem C erzeugt u. diese Mischung längere Zeit in CO_2 erhitzt, so erhält man ein einigermaßen reaktionsfähiges Präparat, das Fe_3O_4, Oxydul und CO enthält. Dieses Präparat liefert, im Vakuum erhitzt, höhere Drucke als die bisher behandelten. Temperatur 581°, Druck 699 mm, 42,6% CO, 58,1% CO_2. (Die Zus. des Gases ist berechnet.)

Die Resultate sind als Raumkurven verwertet und im Original nach den drei Koordinatenebenen projiziert wiedergegeben. Die Resultate bestätigen im wesentlichen diejenigen Baurs und Glässners (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 359; C. **1903**. I. 1110).

Die Beobachtungen werden weiter von den Vff. verwandt, um die B. u. Existenz des Eisencarbids abzuleiten. Punkte auf den Kurven von univarianten Gleichgewichten für eine konstante Temperatur lassen sich als Durchschnittspunkte von Kurven, durch welche divariante Gleichgewichte dargestellt werden, betrachten. Aus dem Schnittpunkt der Kurven für $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ u. dem Gleichgewicht nach System III. folgt das neue Gleichgewicht Fe, FeO, $FeC_3 + CO \cdot CO_2$. Die Rechnungen ergeben: $P_{650^\circ} = 51{,}92$ Atm., $P_{700^\circ} = 166{,}3$ Atm. für das System Fe_3C, Fe, FeO, Gas. Bei 1 Atm. würde die Zus. des Gases von $x_{650^\circ} = 0{,}96$, $x_{700^\circ} = 0{,}99$ sein. Es ist also die Zementation des metallischen Fe nur mit Gemischen von CO u. CO_2 möglich, die mehr als 96—99% Monoxyd enthalten. FeO kann noch bei niedrigeren CO-Konzentrationen in das Carbid übergeführt werden.

Die 5 Kurven der divarianten Gleichgewichte teilen die x-, P-Ebene in neun Felder, die im Original bezüglich der Existenzverhältnisse Besprechung finden. Erörtert werden ferner die Existenzbedingungen des Zementits, die Abscheidung der Kohle amorph, als Graphit, als Diamant.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante wird die Bildungswärme des Zementits ermittelt zu: $C + 3Fe = Fe_3C + 8940$ Cal. (650—700°.) Der Zementit ist also eine exothermische Verb. Campbell fand calorimetrisch 8494 Cal. bei Zimmertemperatur. In weiterer Verwendung ihrer Resultate berechnen die Vff. die Wärmetönung der Rk. $2CO = C + CO_2$ zu 34730 Cal.

Es war zu erwarten, daß man beim Mn, welches viel weniger edel als Fe ist, viel kleineren Gleichgewichtsdrucken begegnen würde, was durch Unterss. Hellers auch bestätigt wurde. Da Mn-Carbid mit Zementit homogene Mischkrystalle bildet, so war es von Interesse, zu beobachten, wie die Erniedrigung der Gleichgewichtsdrucke von dem Mn-Gehalt der Legierung abhängig ist. Es zeigte sich ein ganz beträchtlicher Einfluß. Z. B. für reinen Zementit bei 779° 657 mm, für ein Präparat mit 2,90% Mn 94,3 Fe bei 850° 23 mm, für ein solches von 6,38 Mn, 92,3 Fe bei 943° nur 15 mm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1704—25. 27/4. [27/3.] Marburg, Chem. Inst., u. Aachen, Phys.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) Meusser.

A. Dumanski, *Das kolloidale Eisenhydroxyd und der Harnstoff.* (cf. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 1067; **37**. 213. 502; **38**. 595; C. **1905**. I. 68. 1551; II. 811; **1906**. II. 1474). Kolloidales Eisenhydroxyd wird durch Harnstoff sehr langsam koaguliert; z. B. 1,815 g Kolloid im 1 bei 30° durch 1,965 Mol. $CO(NH_2)_2$ in 6×12 Stunden, durch 0,192 Mol. in 31×12 Stunden. Die Zeit der Koagulation verkleinert sich mit der Zunahme der $CO(NH_2)_2$-Konzentration, bleibt unverändert bei Änderung der Kolloidkonzentration.

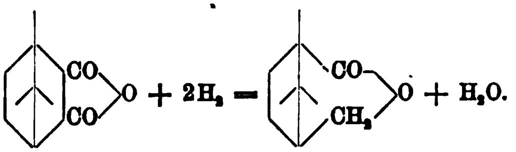
Der Harnstoff dringt leicht durch die Hülle der Kolloidteilchen. Letztere ver-

größern ihr Volumen durch die Harnstoffaufnahme und zerreißen, d. h. koagulieren, wenn der Grenzwert erreicht ist. Wenn die Lsg. nicht zu verd. ist, kann sie vor der Koagulation zu einer Gallerte erstarren infolge der Berührung der Kolloidteilchen untereinander. Vf. brachte einen mit $Fe(OH)_3$-Kolloid gefüllten Kollodiumsack bei 30° in $CO(NH_2)_2$-Lsgg. verschiedener Konzentration und analysierte die äußere und die innere Lsg. nach der Koagulation u. fand, daß das Gleichgewicht des Systems durch die Gleichung: $v(p/c - 1) = M = 27{,}8$ ausgedrückt werden könne [v Volumen des Kolloids, p Gramme $CO(NH_2)_2$ in 1 ccm von v, c Konzentration der äußeren Lsg.]. Die geringe $CO(NH_2)_2$-Menge, welche bei der Koagulation mit in den Nd. gerissen wird, hält Vf. nur für zufällig. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 300—4. April.) GROSCHUFF.

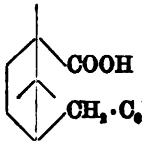
Organische Chemie.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung physikalisch-chemischer Konstanten.* Es ist bekannt, daß z. B. die Äthylenbindung einen Einfluß auf diejenige Konstante des C-Atoms hat, die man zur Berechnung der physikalisch-chemischen Größen der Molekel benutzt. Es empfiehlt sich daher, ebenso wie den Atomen auch den Bindungen solche Konstanten zuzuteilen. So möge der Wert für H an C gebunden mit H bezeichnet werden, der für C ohne Rücksicht auf die Bindung mit C, und die Werte für die ein-, zwei- und dreifache Bindung mit L_1, L_2 und L_3. Dann lassen sich durch Unters. je eines Gliedes der Äthan-, Äthylen- und Acetylenreihe die Werte $2H - L_1 = \beta$, $4H - L_2 = \gamma$ u. $6H - L_3 = \delta$ finden; ferner ist durch Unters. des Methans $4H + C = \alpha$ bekannt. Den 5. zur Berechnung der 5 Unbekannten notwendigen Wert erhält man durch die Überlegung, daß für jeden gesättigten Kohlenwasserstoff mit offner Kette die Gleichung $nC + 2n + 2H + (n-1)L_1$ gilt, und eine analoge Gleichung für jede der ungesättigten Reihen. Berechnet man aus den THOMSENschen Messungen die einzelnen Werte für die Verbrennungswärme, so kann man sie zur Konstitutionsbest. komplizierter Verbb. benutzen. Für Benzol stimmt der gefundene Wert der Verbrennungswärme nicht mit demjenigen überein, der nach der KEKULÉschen Formel berechnet wird, wohl aber mit dem nach der LADENBURGschen Formel erhaltenen. Das ist jedoch nicht als Beweis für diese letztere anzusehen, weil bei Ringbindungen andere Werte für die Einzelkonstanten eintreten können. (Chem. News. **95**. 193. 19/4. The Polytechnic, London W.) SACKUR.

J. F. Eijkman, *Über das Verhalten der Carboxylgruppe bei der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens.* Mittels Ni·H nach SABATIER u. SENDERENS (vgl. Literaturangaben, C. **1905**. I. 1004) lassen sich auch ungesättigte Säuren mit gutem Ergebnis reduzieren, wie Undecylensäure, Erucasäure, Isolauronolsäure etc. Die Reduktion von Säureanhydriden aber lieferte auf diesem Wege ganz bequem einige sonst schwer zugängliche Lactone. Aus Camphersäureanhydrid entstand so in nahezu quantitativer Ausbeute *Campholid*, durch Auflösen in verd. alkoh. KOH und Erwärmen mit verd. H_2SO_4 rein erhalten, F. 215°:



I.



Mit Bzl. und $AlCl_3$ entsteht daraus *Phenylcampholsäure* (I.), F. 132°. — Mit nicht so guter Ausbeute entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid mittels Ni-H das *Butyrolacton*. — Citraconsäureanhydrid wird mit Ni-H nur partiell hydriert u. liefert *Brenzweinsäure* (F. 112°), bezw. ihr *Anhydrid*.

Vf. will noch versuchen, aus Anhydriden einbasischer SS. Ester nach folgendem Schema zu erhalten: $R\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot R + 2H_2 = R\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot R + H_2O$. (Chemisch Weekblad **4**. 191—93. 30/3. [März.] Groningen. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

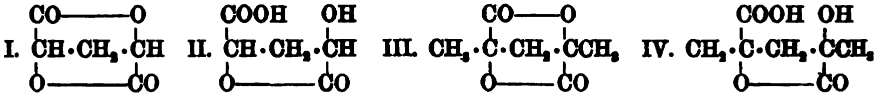
Bror Holmberg und **Karl Mattisson**, *Zur Kenntnis einiger Mercaptalsäuren*. Die Vff. studierten das Verhalten der Methylendithioglykolsäure, aus welcher bereits **Jonsson** (Svensk kemisk tidskrift **1904**. 22) mit $KMnO_4$ Methylendimethylsulfon dargestellt hatte, und welche in naher Beziehung zu Di- und Trithiocarbondiglykolsäure steht; auch untersuchten die Vff. das Verhalten der α-Thiomilchsäure gegen Aldehyde.

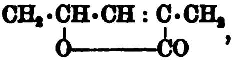
Thioglykolsäure; zur Darst. ziehen die Vff. die Methode von FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1066; C. **1906**. I. 1498) aus chloressigsaurem Salz u. Alkalidisulfid vor; nur reduzierten sie statt mit Zinkstaub mit etwa 50% mehr als der berechneten Menge granuliertem Zink. Auch bei Darst. der α-Thiomilchsäure aus α-Brompropionsäure über Di-α-thiomilchsäure erhielten sie ein befriedigendes Resultat. — *Methylenbisthioglykolsäure*, $C_5H_8O_4S_2 = CH_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$; aus 2 Mol. Thioglykolsäure u. 1 Mol. Formaldehyd in 40%ig. wss. Lsg. Weiße, prismatische Blätter (aus W.), F. 128,5—129°; ll. in W., A., Ä. und Essigester, wl. in Chlf. und Bzl.; *K.* = 0,0461—0,0586; wird beim Erhitzen mit konz. HCl nur träge hydrolysiert. — Na-Salz; grobkrystallinischer, weißer, etwas hygroskopischer Nd.; sll. in W. — Saures Na-Salz, $C_5H_7O_4S_2Na + H_2O$; weiße Prismen, ll. in Wasser. — $C_5H_6O_4S_2Ca + H_2O$; krystallinische, weiße Fällung. — *Äthylester*, farbloses Öl, konnte weder mit Wasserdampf, noch im Vakuum destilliert werden. — *Benzylidenbisthioglykolsäure*, $C_6H_5CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$, aus Thioglykolsäure und Benzaldehyd. Nadeln oder kleine Prismen (aus W.), F. 126—127°, swl. in W.; *K.* = 0,0575 bis 0,0697. — Na-Salz; weiße, hygroskopische, amorphe M. — Saures Na-Salz; farblose Blätter mit 1 Mol. Krystallwasser. — Ba-Salz; sehr kleine, weiße Blätter, enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — *Äthylester*, nicht destillierbares Öl. — *Methylenbis-α-thiomilchsäure*, $CH_2(S\cdot CH[CH_3]\cdot CO_2H)_2$; aus α-Thiomilchsäure und Formaldehyd in 40%iger, wss. Lsg. und wenig konz. H_2SO_4 entstanden Krystalle (aus Ä.) vom F. 130—131°, die vermutlich hauptsächlich aus der Racemverb. bestehen u. eine im Exsiccator erstarrende Fl., die vielleicht Mesoverb. war. — *Benzylidenbis-α-thiomilchsäure*, $C_6H_5CH[S\cdot CH_2(CH_3)\cdot CO_2H]_2$; aus Benzaldehyd und α-Thiomilchsäure. Krystalle (aus W. oder Bzl.), F. etwa 138—140°. (LIEBIGs Ann. **353**. 123—30. 28/3. Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

Bror Holmberg, *Über Methintrithioglykolsäure*. Wasserfreie Ameisensäure u. Trithioglykolsäure reagieren nicht miteinander, erst auf Zusatz von wasserfreiem $ZnCl_2$, trockenem HCl oder konz. H_2SO_4 tritt Kondensation von 1 Mol. Ameisensäure und 3 Mol. Thioglykolsäure zu Methintrithioglykolsäure, $CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_3$, und W. ein. Die S. bildet sich auch aus Thioglykolsäure und Ameisensäureäthylester, resp. Formamid, da diese Rk. unter Alkohol-, resp. Ammoniakabspaltung vor sich geht. — *Methintrithioglykolsäure*, weiße Blättchen aus W.; F. 173° zu einer milchigen Fl., die unter Gasentw. wieder klar wird, schm. nach dem Erstarren wieder bei 171—172° zu einer klaren Fl.; sll. in h. W., die Lsg. trübt sich bald; 1 l W. löst bei 25° 10,78 g, ll. in Aceton u. A., l. in Ä. u. Eg.; wird in h. alkal. Lsg. hydrolysiert. — Die Salze sind krystallinische, hygroskopische Pulver. — $Ca_3[(O_2C\cdot CH_2S)_3CH]_2 + 6H_2O$; weiße Krystallaggregate, ll. in W. — $Pb_3[(O_2C\cdot$

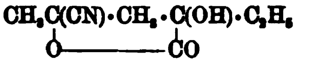
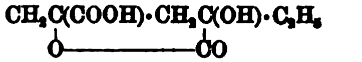
$CH_2S)_2CH]_3$; feinkörnige, weiße Fällung. — *Äthylester*, farbloses Öl. — Die freie S. gibt in wss. Lsg. mit Brom *Sulfoessigsäure*, die durch ihr *saures Anilinsalz*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH \cdot H_2NC_6H_5$ — dargestellt durch Zutropfen von Anilin zur Acetonlsg. — charakterisiert wurde; weiße Blättchen (aus absol. A.), F. 185°. (LIEBIGs Ann. **353**. 131—38. 28/3. Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

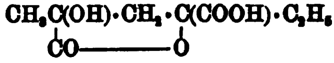
Rudolph Fittig, *Über Dilactone.* (Forts. von LIEBIGs Ann. **314**. 1; C. **1901**. I. 303.) Die Anfangsglieder der einfachst konstituierten Klasse dieser Verbb., das *Pentadilacton* (I.) und die *Pentoxylactonsäure* (II.), sind vom Vf. gemeinsam mit **Alfred Müller** aus der α,α-Dioxyglutarsäure dargestellt worden, sollen aber erst später genauer beschrieben werden. Sie sind schwierig rein zu erhalten, da sie sich sehr leicht in die ganz beständige Dioxysäure zurückverwandeln. Von den Homologen sind das *Dimethylpentadilacton* (III.) und die *Dimethylpentoxylactonsäure* (IV.) schon von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 4006; C. **92**. I. 281) u. von



AUWERS und KAUFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3221; C. **93**. I. 81) untersucht worden. In den Angaben des ersteren findet sich ein verhängnisvoller Irrtum; das Dimethylpentadilacton soll nämlich selbst von kochendem W. nicht verändert werden. Tatsächlich wird es aber durch W. ziemlich leicht in die mit einem Mol. Krystallwasser krystallisierende Oxylactonsäure übergeführt, welche verschieden ist von der aus dem Dinitril erhaltenen, aber identisch mit der von ZELINSKY durch Aufspaltung des Dilactons mit Basen gewonnenen Säure, die er als *Dimethyldioxyglutarsäure* beschrieb, obwohl sie sich bei der Titration als einbasische Lactonsäure verhielt. Der bei der Dest. der Oxylactonsäure neben dem Dilacton auftretende, ölige Körper ist *α-Methylpentenlacton*, , entstanden durch Abspaltung von CO_2 u. W.; mit Basen geht es in die Salze der *α-Methyllävulinsäure* über. Dem Dimethylpentadilacton entsprechen mithin zwei verschiedene Oxylactonsäuren, welche bei der Dest. dasselbe Dilacton liefern; die *Dimethyldioxyglutarsäure* ist nicht darstellbar.

Es wurden ferner die von dem *Propionyl-*, *Butyryl-* und *Äthylacetylaceton*, $CH_3COCH_2COCH_2CH_3$, $CH_3COCH_2COCH_2CH_2CH_3$ und $CH_3COCH(C_2H_5) \cdot COCH_3$, sich ableitenden Dilactone untersucht. Alle diese Diketone liefern mit kalter, konz. KCN-Lsg. glatt farblose Kaliumverbb., welche mit W. oder CO_2 in *Dinitrile* übergehen und der Formel $CH_3C(CN)(OK) \cdot CH_2C(CN)(OK) \cdot CH_2CH_2CH_3$ entsprechend zusammengesetzt sind. Die sämtlich gut krystallisierenden Dinitrile werden durch konz. HCl unter 0° verseift zu *Lactonnitrilen* (V.), farblosen, sehr beständigen Substanzen, welche durch konz. HCl bei Zimmertemperatur zu *Oxylactonsäuren* weiter verseift werden, sich in W. mit neutraler Rk. lösen und beim Kochen damit unter Entw. von HCN und B. von *Ketoxysäuren* zers.; aus dem Nitril der Methyläthylpentoxylactonsäure z. B. entsteht so $CH_3C(OH)(COOH) \cdot CH_2COC_2H_5$ oder $CH_3CO \cdot CH_2C(OH)(COOH) \cdot C_2H_5$. Das Auftreten von strukturisomeren Lactonsäuren (VI. u. VII.),

V.  VI. 

VII. 

wie sie aus dem Propionyl- u. Butyrylaceton zu erwarten waren, wurde nie beobachtet. Dagegen liefert das Äthylacetylaceton 2. (raum-)isomere Dinitrile u. Lactonitrile. Von diesen wird die eine Modiffkation durch konz. HCl glatt in eine Oxylactonsäure, die andere dagegen in das Amid einer Oxylactonsäure umgewandelt, welch letzteres nur durch Alkali oder h. HCl weiter verseift wird, dann aber in dieselbe Oxylactonsäure übergeht, die auch aus der ersten Modifikation erhalten wird. Die Oxylactonsäure verliert in der Wärme leicht W. und bildet das *Dilacton*, welches ebenso wie die übrigen entsprechenden Verbb., sehr beständig ist, unzersetzt schmilzt und destilliert und durch W., langsam in der Kälte, rasch beim Kochen, in die Oxylactonsäure zurückverwandelt wird. Die Isolierung der zweibasischen Dioxysäuren gelang nie.

Zur Darst. eines *δ,δ-Dilactons* wird von *Acetonylaceton* ausgegangen. Dieses gibt mit KCN ein öliges Dinitril, das mit HCl verseift das gewünschte *Dimethylhexadilacton* und zwei isomere Dioxysäuren, die *Dimethyldioxyadipinsäure* und *Isodimethyldioxyadipinsäure* liefert. Von den beiden Säuren ist die erstere, unter den eingehaltenen Bedingungen das Hauptprod., identisch mit der von Zelinsky und Issajew auf die gleiche Weise erhaltene Säure. Beide Säuren gehen bei der trocknen Dest. in das Dilacton über. Letzteres ist gegen W. beständiger als die γ,γ-Dilactone. Die Isodimethyldioxyadipinsäure verwandelt sich beim Kochen mit verd. HCl in die beständige, isomere S., in Äthersalzsäuregemisch gel. in das Dilacton, das auf allmählichen Zusatz von W. ebenfalls in die beständige S. übergeht. Beim vorsichtigen Erhitzen beider Dioxysäuren entstehen zwei verschiedene Oxylactonsäuren, welche begierig W. anziehen u. wieder in die Dioxysäuren übergehen. Es sind also bei den δ,δ-Dilactonen gerade umgekehrt wie bei den γ,γ-Dilactonen die zweibasischen Oxysäuren sehr beständig, die Oxylactonsäuren unbeständig.

1. Derivate der Dimethyldioxyglutarsäure (bearbeitet von **Paul Kraus**). *Dimethylpentoxylactonsäure*, $C_7H_{10}O_5$ (IV.). Das Dinitril wird nach den Angaben Zelinskys dargestellt, doch nimmt man zweckmäßig die ganze Operation in Kältemischung vor. 10 g des Dinitrils werden mit 50 ccm konz. HCl 24 Stdn. stehen gelassen, dann bis zur Lsg. des NH_4Cl W. zugegeben und die S. mit Ä. extrahiert. Farblose, rhombische Tafeln aus W., F. 186°; wl. in k. W., A., Ä., Chlf., ll. in h. W. u. CS_2. Sehr beständig. — $Ca(C_7H_9O_5)_2$, in W. ll. Blättchen. — $Ba(C_7H_9O_5)_2 + 3H_2O$, lange, ll. Nadeln. — $AgC_7H_9O_5$, voluminöser, wl. Nd. — Salze der zweibasischen *Dimethyldioxyglutarsäure*. $BaC_7H_{10}O_6$, aus der Oxylactonsäure mit h. Ätzbarytlsg.; wl. Blättchen. — $CaC_7H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$, l. in h. W., scheidet sich beim Erkalten in warzigen Aggregaten aus. Beide Salze liefern mit HCl die Oxylactonsäure, F. 186°. — *Dimethylpentadilacton*, $C_7H_8O_4$ (III.), entsteht beim Erhitzen der Oxylactonsäure neben *α*-Methylpentenlacton (s. u.). Das zwischen 220 u. 240° übergehende, rasch erstarrende Dest. wird mit wenig Ä. behandelt, wobei das Dilacton größtenteils ungelöst zurückbleibt. Lange, weiße Nadeln aus Ä., F. 105°; Kp. 258°; ll. in A., Chlf., wl. in W., Ä., Bzl., unl. in CS_2.

Isodimethylpentoxylactonsäure, $C_7H_{10}O_5 + H_2O$, aus dem Dilacton beim kurzen Erwärmen oder längeren Stehenlassen mit W. Tafelförmige Aggregate, F. 102°, identisch mit der sogenannten „Dimethyldioxyglutarsäure“ von Zelinsky; verliert bei 95—100° ein Mol. Krystallwasser, krystallisiert wasserfrei aus abs. Ä. in säulenartigen Krystallen, F. 107°. — $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 9H_2O$, Blättchen aus h. W. — $Ba(C_7H_9O_5)_2 + H_2O$, in h. W. ll. Blättchen. — $AgC_7H_9O_5$, in w. W. zl. federartige Aggregate. — *α-Methylpentenlacton*, $C_6H_8O_2$; wird bei der Darst. des Dimethylpentadilactons als Nebenprod. erhalten und durch wiederholte Dest. gereinigt. Farblose Fl., Kp. 205—207°; in W. zu neutral reagierender Fl. l., daraus durch K_2CO_3 aussalzbar. — $Ca(C_6H_9O_3)_2$, beim Kochen des Lactons mit Kalkmilch. Amorphes,

hellgelbes Pulver, ll. in A. u. W., sehr hygroskopisch. — $Ba(C_6H_9O_3)_2$, dem Calciumsalz sehr ähnlich. Das Ag-Salz ist ll. Die wss. Lsg. der Salze gibt mit HCl α-Methyllävulinsäure, $C_6H_{10}O_3$ (BISCHOFF, LIEBIGs Ann. **206**. 320), ein farbloses Öl, welches mit essigsaurem Phenylhydrazin in wss. Lsg. ein sofort weiß ausfallendes *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_2$, liefert; letzteres bildet lange weiße Nadeln aus Bzl., die an der Luft allmählich zu einem braunen Öl zerfließen.

2. Derivate der Methyläthyl- und Methylpropyldioxyglutarsäure (bearbeitet von **Joseph von Panayeff**). *Propionylaceton* wird durch Behandlung von Essigester und Methyläthylketon mit metallischem Na unter Kühlung mit Kältemischung gewonnen (vgl. CLAISEN u. EHRHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1009). Zur Darst. des *Dinitrils der Methyläthyldioxyglutarsäure*, $C_8H_{12}O_2N_2$, werden 10,4 g Propionylaceton zu einer mit Kältemischung gekühlten, möglichst konz. wss. Lsg. von 13 g KCN zugegeben. Die Mischung erstarrt bei heftigem Schütteln zu einem weißen Brei, offenbar von einer Kaliumverb. des Dinitrils, welche indessen sehr unbeständig ist und schon beim Waschen mit W. Dinitril abscheidet. Zur Darst. des letzteren zers. man aber vorteilhafter den Brei unter —5° durch vorsichtigen Zusatz von konz. HCl. Aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, bildet das Dinitril kleine Blättchen, die bei 143° sintern, bei 145° unter Zers. schm.; unl. in W., Ä., Chlf., ll. in A., zers. sich beim Aufbewahren.

Lactonnitril, $C_8H_{11}O_3N$ (V.). 10 g Dinitril werden mit W. zum Brei angerührt und unter langsamem Zusatz der 5-fachen berechneten Menge konz. HCl in einer Kältemischung solange geschüttelt, bis eine abgepreßte Probe sich klar in Ä. löst. Der größte Teil des gebildeten Lactonnitrils bleibt beim Absaugen auf dem Filter; der Rest wird aus dem Filtrat durch Ausäthern gewonnen. Farblose Prismen aus Ä. oder federförmige Krystalle aus W., F. 114°, l. in Ä., Chlf., w. W., swl. in k. W., unl. in Lg., CS_2. Von ziemlich starker HCl wird es in der Kälte nur langsam angegriffen und destilliert unter gewöhnlichem Druck teilweise unzersetzt. Die wss. Lsg. reagiert neutral, beim Kochen entwickelt sie HCN und wird dabei sauer: 8 g werden mit 50 ccm W. 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann eingedampft; die hinterbleibende *Ketonsäure*, $C_7H_{12}O_4$, wird über das Ca-Salz gereinigt. Dicke Fl., Kp_{100}. 160—165°; sll. in W., A., Ä. — $Ca(C_7H_{11}O_4)_2 + H_2O$, stark glänzende Prismen aus h. W. Die S. liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon*. $C_{13}H_{18}O_3N_2$, farblose Tafeln aus Ä., F. 121° unter Zers.; ll. in A., Ä., Chlf.. Zerfließt am Tageslicht bald zu einem schmierigen Brei.

Methyläthylpentoxylactonsäure, $C_8H_{12}O_5 + H_2O$ (VI. oder VII). 10 g des Dinitrils werden allmählich zu unter 0° gekühlter konz. HCl, dem Zehnfachen der berechneten Menge, zugegeben, dann einige Stdn. im Eisschrank, schließlich 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; man verdünnt bis zur Lsg. des NH_4Cl mit mit W. und schüttelt mit Ä. aus. Ferner aus dem Lactonnitril mit Äthersalzsäuregemisch. Große, anscheinend rhombische Tafeln aus W., F. 84°, l. in Ä., Chlf. Bei 50—60° getrocknet, verliert sie 1 Mol. Krystallwasser; die wasserfreie Säure krystallisiert aus absol. Ä. in flachen Kryställchen, F. 122°. Beim Kochen mit W. oder 15%ig. HCl bleibt die S. unverändert; sie neutralisiert in der Kälte 1, in der Hitze 2 Äquivalente NaOH. — $Ca(C_8H_{11}O_5)_2$, weiße, in W. ll., in A. wl. M. — $AgC_8H_{11}O_5$, weißer, leicht veränderlicher Nd. — Salze der *Methyläthyldioxyglutarsäure*. $CaC_8H_{12}O_6 + 6H_2O$, aus der Oxylactonsäure mit sd. Kalkmilch. Kleine Nadeln, etwas leichter in k. als in h. W. l. Beim Ansäuern wird daraus die Oxylactonsäure zurückgewonnen. — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Tafelförmige, stark glänzende Kryställchen aus sd. W. — *Methyläthylpentadilacton*, $C_8H_{10}O_4$. 5 g Oxylactonsäure werden im Vakuum bis zur völligen Wasserabspaltung erhitzt, alles W. sorgfältig entfernt und dann das Dilacton überdestilliert. Glänzende Blättchen aus CS_2, F. 55°; ll. in A., Ä., Chlf., l. in CS_2. Wird durch W. in Oxylactonsäure übergeführt.

Dinitril der Methylpropyldioxyglutarsäure, $C_9H_{14}O_2N_2$. Das Butyrylaceton wurde wie das Propionylaceton gewonnen. 3,5 g des Ketons werden zu einer mit Kältemischung gekühlten konz. wss. Lsg. von 4 gKCN hinzugefügt, der entstandene Brei abgesaugt, mit wenig k. W. und Ä. gewaschen und aus absol. A. umkrystallisiert. Man erhält so das *Kaliumsalz des Dinitrils*, $C_9H_{12}O_2N_2K_2$, als perlmutterglänzende, bald gelblich werdende, HCN abgebende, alkal. reagierende Blättchen. Zur Darst. des Dinitrils selbst wird der wie oben gewonnene Brei des K-Salzes mit CO_2 zerlegt. Prismatische Krystalle aus Ä., F. 137° (zers.), ll. in A., swl. in Ä., Chlf. — *Lactonnitril*, $C_9H_{13}O_3N$, durch Zerlegen des Kaliumsalzes des Dinitrils mit konz. HCl. Federförmige Aggregate aus W., monokline Prismen aus Ä., F. 125°; l. in A., Chlf., Ä., w. W., unl. in Lg., CS_2.

3. *Derivate der Äthyldimethyldioxyglutarsäure* (bearbeitet von **Walter Peters**). Das erforderliche Äthylacetylaceton wurde nach dem Verf. von Combes (Ann. Chim. et Phys. [6] **12**. 247) mit einigen Abänderungen gewonnen. 15 g des Ketons werden mit einer sehr k. Lsg. von 16 g KCN in der $1^1/_2$-fachen Menge W. geschüttelt, das Reaktionsprod. bei tiefer Temperatur mit konz. HCl zerlegt. Die abgeschiedenen Klumpen oder Körner werden abgesaugt, getrocknet und aus absol. Ä. umkrystallisiert. Es scheiden sich Tafeln und Büscheln von Nadeln aus, welche 2 isomere Verbb. darstellen, die durch Auslesen getrennt werden müssen. Das *Dinitril*, $C_9H_{14}O_2N_2$, krystallisiert in monoklinen Täfelchen, F. 139° (zers.), swl. in W., l. in sd. A., Ä., Bzl., Chlf. — Das *Isodinitril*, $C_9H_{14}O_2N_2$, bildet dünne, viereckige Nadeln, F. 124° (zers.), leichter l. in Ä., l. schon in k. Chlf. Beide Dinitrile zers. sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung und Entw. von HCN. — *Lactonnitril*, $C_9H_{13}O_3N$. Das Dinitril wird mit dem 10-fachen Gewicht konz. HCl in einer Kältemischung mehrere Stunden lang geschüttelt und die Verseifung durch mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur beendet; dann wird mit Eiswasser verdünnt und ausgeäthert. Dicke rhombische Tafeln aus absol. Ä., F. 109°; sll. in k. W. mit neutraler Rk., sll. in w. W., A., Ä., wl. in CS_2. Beim Kochen mit W. zers. unter Entw. von HCN. — *Isolactonnitril*, $C_9H_{13}O_3N$. Die Verseifung des Isodinitrils geht ebenso, aber rascher vor sich. Langgestreckte Tafeln aus absol. Ä., F. 72°; sll. in Ä., ll. in Bzl., CS_2. Beim Kochen mit W. zers.

Äthyldimethylpentoxylactonsäure, $C_9H_{14}O_5$, beim 8-tägigen Stehen des Lactonnitrils oder Dinitrils mit konz. HCl. Prismen aus Ä.-Lg., F. 140°; ll. in W., Ä., A., Chlf., wl. in k. Bzl., unl. in Lg. und CS_2; sehr hygroskopisch. Neutralisiert in der Kälte 1, in der Wärme 2 Äquivalente NaOH. — $Ca(C_9H_{13}O_5)_2$, in W. sll., in A. wl. Krystalle. — $Ba(C_9H_{13}O_5)_2$, krystallinisch, in W. sll., in A. unl. — $AgC_9H_{13}O_5$, weiße Körner. — Salze der *Äthyldimethyldioxyglutarsäure*. $BaC_9H_{14}O_6$, beim Kochen der Lactonsäure mit Barytwasser. Weiße, in W. ll., in A. unl. M. — $CaC_9H_{14}O_6$, wie das Ba-Salz. Beim Ansäuern der Salze wird die Lactonsäure zurückgebildet. — *Isooxylactonsäureamid*, $C_9H_{15}O_4N$, bei 6-tägigem Stehen des Isolactonnitrils oder Isodinitrils mit konz. HCl. Rhombische Tafeln, die bei 223° schm. und sich dabei bräunlich färben, über 250° sublimieren. Wl. in W., Aceton, k. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. Wird durch Verseifung mit Alkalien oder HCl in die obige Oxylactonsäure übergeführt. — *Äthyldimethylpentadilacton*, $C_9H_{12}O_4$, durch 3-stdg. Erhitzen der Oxylactonsäure unter 100 mm Druck auf 140°. Rhomboeder aus Lg., F. 52°, unl. in k. W., A., Lg., ll. in h. W., sd. A., Ä., Bzl. Nimmt sehr leicht W. auf und geht in die Oxylactonsäure über.

4. Dimethyldioxyadipinsäure und ihre Derivate (bearbeitet von **Fritz Lentz**). 20 g Acetonylaceton werden in wenig W. gel., mit etwas mehr als 2 Mol.-Geww. in W. suspendiertem KCN unter starker Kühlung versetzt und dann langsam die berechnete Menge HCl zugegeben. Das gebildete *Dinitril* wird ausgeäthert; von Ä. befreit, stellt es eine hellgelbe Fl. dar, welche ohne weitere Reinigung mit

Äthersalzsäuregemisch zuerst einige Stunden bei Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur verseift wird. Nach 7—8 Tagen verd. man mit W. und filtriert die abgeschiedene Dimethyldioxyadipinsäure ab. Das Filtrat wird ausgeäthert; der Ätherauszug enthält noch geringe Mengen der gleichen S., ferner eine isomere S. und das Dilacton. Letzteres läßt sich durch Soda abtrennen; die beiden SS. müssen durch fraktionierte Krystallisation geschieden werden, die letzten Anteile mit Hilfe der Kalksalze. — Die *Dimethyldioxyadipinsäure*, $C_8H_{14}O_6$, krystallisiert aus h. W. in schön ausgebildeten, monoklinen Prismen, die bei 200—202° erweichen, bei 206 bis 208° unter Aufschäumen schm. Wl. in k., sll. in h. W., swl. in Ä., Chlf. — $CaC_8H_{12}O_6 + 6H_2O$, Nädelchen aus viel h. W., l. in 340 Tln. sd. W., in 2400 Tln. k. W. — $BaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$, derbe, in W. l. Krystalle. — $Ag_2C_8H_{12}O_6$, swl. Nd. Die S. wird durch Kochen mit W. nicht, mit HCl kaum und durch Stehen mit Äthersalzsäuregemisch nicht verändert. — Zur Darst. der *Dimethylhexoxylactonsäure*, $C_8H_{12}O_5$, wird die S. im Vakuum auf 160° erhitzt, der Rückstand aus Ä.-Bzl. umkrystallisiert. Derbe Krystalle, F. 139—140°; ll. in Ä., l. in Chlf., fast unl. in Bzl.; ll. in k. W., wird aber dabei zers.

Isodimethyldioxyadipinsäure, $C_8H_{14}O_6$. Nadeln aus W., die bei 175° erweichen, bei 189° unter Aufschäumen schm.; leichter l. als die Isomere in W. und Ä., fast unl. in Chlf. — $CaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$, viel leichter l. als das Salz der isomeren S. — $BaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$, nadelförmige Büschel, in W. ll. Beim Kochen mit W., besser mit HCl wird die S. in die isomere umgelagert. Mit Äthersalzsäuregemisch behandelt, geht sie zum Teil in Dilacton über. Beim Erhitzen auf 160° liefert sie *Isodimethylhexoxylactonsäure* vom F. 153°, farblose Blättchen aus Äther-Benzol. Beim Lösen in Wasser verwandelt sie sich in die schwer lösliche Dimethyldioxyadipinsäure. — *Dimethylhexadilacton*, $C_8H_{10}O_4$, entsteht beim Destillieren beider Dimethyldioxyadipinsäuren. Gut ausgebildete Krystalle aus Äther, F. 95—96°, schon unter 100° sublimierend. Ll. in Chlf., Bzl., l. in Ä., fast unl. in Lg. In h. W. nur unter teilweiser Hydratisierung l.; dabei, sowie auch mit k. Sodalsg. wird die höher schm. Dimethyldioxyadipinsäure gebildet. (LIEBIGs Ann. **353**. 1—64. April. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

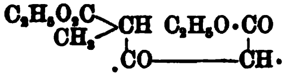
C. Harries und **Karl Kircher**, *Über Diacetylcarbonsäure.* Durch Einw. von Ozon auf β-Benzallävulinsäure in Chlf.-Lsg. und Verdunsten des Chlf. wird eine wachsartige M., anscheinend ein Ozonid, erhalten. Zers. man diese mit W., so erhält man nach Entfernung der Benzoesäure und des Benzaldehyds mittels Ä. durch Eindampfen der wss. Lsg. die *Diacetylcarbonsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, als gelbes, dickes Öl in ziemlich reinem Zustande. Die S. wird durch Kochen mit W. nicht zers. — $Cu(C_5H_5O_4)_2$. Wl. grünes Pulver. — *Bisphenylhydrazon.* Goldgelbe Prismen aus A., F. 175°. — *Bissemicarbazon.* In W. wl. Pulver, F. ca. 240°. — *Äthylester*, $C_7H_{10}O_4$. Wasserhelles Öl, Kp_{10}. 79—80,5°, D^{20}. 1,0498. — *Phenylhydrazon des Esters.* Gelbe Prismen aus verd. A., F. 115°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1651—52. 27/4. [5/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Bemerkungen zur Mitteilung des Herrn Stadnikow über α-Amino- und Iminosäuren.* Die von STADNIKOW (S. 1185) beschriebene α-Iminodipropionsäure vom F. 235—236° ist vermutlich mit der von den Autoren (S. 239) dargestellten B-Säure identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1801—2. 27/4. [10/4.] Bologna.) SCHMIDT.

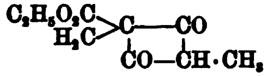
G. Schroeter u. **C. Stassen**, *Über die Bildung eines Tetramethylenringes durch Kondensation von symmetrischem Dimethylacetondicarbonsäureester.* Im Gegensatz zum Acetondicarbonsäureester, der auf diesem Wege in Derivate der Citronen- u.

β-Aminotricarballylsäure übergeführt werden kann (SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2081. 2085; **38**. 3181. 3190; C. **1902**. II. 188. 205; **1905**. II. 1321. 1323) ist der *symm. Dimethylacetondicarbonsäurediäthylester* gegen Arylamine und Blausäure indifferent; in Berührung mit konz. H_2SO_4 spaltet er dagegen 1 Mol. A. ab und wandelt sich in eine einbasische Säure $C_9H_{12}O_4$ um, die in noch unreinem Zustande innerhalb weniger Tage, in reiner Form erst nach einiger Zeit, zu einem Öl von unbekannter Konstitution zerfließt. Die neue S. entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lsg. und reagiert mit Brom unter HBr-Entw.; mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid liefert sie nur kleine Mengen N-haltiger Prodd.; beim Kochen mit konz. HCl l. sie sich unter Zers. u. B. ketonartig riechender Substanzen. Siedendes Barytwasser zerstört die S. $C_9H_{12}O_4$ zum größten Teil vollkommen, doch konnten aus dem Prod. noch 13% einer S. $C_6H_8O_2$ isoliert werden. Beim Kochen des Na-Salzes der ursprünglichen S. mit CH_3J in A. entstand fast quantitativ Trimethylacetondicarbonsäureester. — Vff. halten es für wahrscheinlich, daß aus dem Dimethylacetondicarbonsäureester (I.) durch Abspaltung von A. der *1,3-Dimethylcyclobuten-4-ol-2-on-1-carbonsäureester* (III.), bezw. der tautomere *1,3-Dimethyl-2,4-diketocyclobutan-1-carbonsäureester* (II.) und aus diesem weiterhin durch Verseifung und

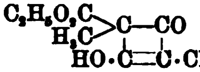
I.



II.

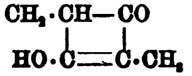


III.

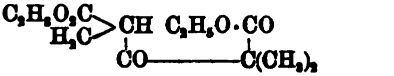


CO_2-Verlust das *1,3-Dimethylcyclobuten-4-ol-2-on* (IV.) hervorgeht: Methyljodid wirkt dann auf das Na-Salz des Ketoneols (III.) in der Weise ein, daß sich der Komplex $\cdot C(ONa):C(CH_3)\cdot CO\cdot$ in $\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot$ umwandelt, worauf unter Einlagerung der Elemente eines Mol. A. der Vierring gesprengt wird, und der Trimethylacetondicarbonester (V.) entsteht. — Dieser Verlauf der Rk. würde den MICHAELschen

IV.

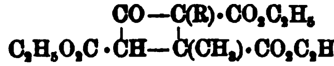


V.

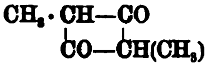


Kondensationen von Na-Malonester mit Citraconsäureestern analog sein, bei welchen Cyclobutanderivate vom Typus VI. erhalten werden, die ebenfalls in der tautomeren Enolform aufzutreten vermögen, jedoch weit schwächere SS. sind, als die von den Vffn. dargestellten Cyclobutenderivate. — Sind die angenommenen Formeln richtig, so muß die Verb. IV. als *aci-Form des Dimethyldicyclobutans* (VII.) ein niederes Homologes des von WEDEKIND u. WEISSWANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1631; C. **1906**. II. 25) aus Isobutyrylchlorid + Triäthylamin, bezw. aus Bromisobutyrylbromid + Zink gewonnenen Tetramethyldiketocyclobutans (VIII.) sein.

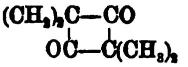
VI.



VII.



VIII.



Der *Dimethylacetondicarbonsäureester* wurde in der 3-fachen Menge konz. H_2SO_4 gel. und nach 20-stdg. Stehen das Prod. auf Eis gegossen; der hierbei als krystallinische M. gefällte *Dimethylcyclobutenoloncarbonsäureester* ging beim Umlösen aus verd. A. in bei 133—135° schm. Nadeln über, die sich wenige Grade oberhalb des F. zers.; l. in viel h. W.; ll. in A., Phenol, Chlf., Eg.; wl. in Bzl. u. Ä.; die Salze sind in W. meist ll. — Na-Salz, $C_9H_{11}O_4Na$, mittels alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. dargestellt, wird durch Ä. als luftbeständiges Pulver gefällt; ll. in W.; liefert beim Ansäuern das Enol unverändert zurück. — Die Verseifung u. Umwandlung in das *Dimethylcyclobutenolon* wurde durch 6-stdg. Kochen mit Barytwasser bewirkt; Krystalle aus

Bzl.; F. 135°; zll. in k. W.; auch in Ä. l.; verhält sich bei der Titration mit NaOH in Ggw. von Phenolphthalein, ebenso wie der Ester II., als einbasische S. — Behufs Überführung in den *Trimethylacetondicarbonsäureester* wurde letzterer mit der äquivalenten Menge $NaOC_2H_5$ und überschüssigem CH_3J in A. 3 Stdn. gekocht. Der ölige Ester, der bisher nur im Gemisch mit seinen niederen Homologen bekannt war, hatte den Kp_{12}. 132—133°, färbte sich nicht mit $FeCl_3$ und wurde durch konz. H_2SO_4 nicht verändert. — Verss., den Ester II. unter Ausschluß von A. und Erhaltung des Vierrings zu alkylieren, schlugen sämtlich fehl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1604—10. 27/4. [27/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Schroeter, *Über die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid*. R. MEYER und TÖGEL (LIEBIGs Ann. **347**. 55; C. **1906**. II. 508) haben bei der Einw. von CO_2 auf eine äth. $C_6H_5 \cdot MgBr$-Lsg. unter anderem auch Triphenylcarbinol erhalten und gefolgert, daß für den Reaktionsverlauf in dieser Richtung der Zusatz von etwas W. oder A., sowie Erhöhung der Temperatur erforderlich sei. — Auf Grund seiner älteren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3004; C. **1903**. II. 950), wie auch der nachstehend referierten Verss. muß Vf. jedoch bestreiten, daß die Ggw. von A. oder W. notwendig ist, dagegen sind die Temperatur und die Menge der im Gemisch vorhandenen CO_2 von Einfluß. — Die *Bildung des Triphenylcarbinols und des Benzophenons* (vgl. auch GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 152; C. **1904**. I. 577, und BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 710; C. **1903**. II. 1441) beruht darauf, daß in erster Phase entstehendes $C_6H_5 \cdot CO \cdot OMgBr$ mit noch unverändertem Arylmagnesiumsalz partiell wie folgt weiterreagiert:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot MgBr + C_6H_5 \cdot MgBr = (C_6H_5)_2C(O \cdot MgBr)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO;$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot MgBr + 2\,C_6H_5 \cdot MgBr =$$
$$MgO + MgBr_2 + (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_3C \cdot OH.$$

Als in eine siedende äth. $C_6H_5 \cdot MgBr$-Lsg. aus 40 g C_6H_5Br völlig trockenes CO_2 langsam eingeleitet und das Prod. nach 1—1$^1/_2$ Stunde aufgearbeitet wurde, ergaben sich 5 g Benzoesäure und 19 g neutrales Öl, aus welchem 7 g Triphenylcarbinol, 3 g Benzophenon und 2 g Diphenyl zu isolieren waren; der Destillationsrückstand enthielt noch Carbinol, neben harzigen Prodd. — Als Vf. dagegen in eine stark gekühlte Lsg. aus der gleichen Menge Brombenzol nur $^1/_2$ Mol. CO_2 einleitete und dann kochte, bis die anfangs kompakte Ausscheidung sich in ein lockeres weißes Pulver verwandelt hatte, ließ sich aus letzterem keine Benzoesäure erhalten, und das neutrale Öl lieferte, neben wiederum 2 g Diphenyl, 8 g Triphenylcarbinol und 2 g Benzophenon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1584—85. 27/4. [27/3.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Hans Meerwein u. G. Schroeter, *Über die Nitrierungsprodukte der β-Phenylglutarsäure*. In Berichtigung ihrer früheren Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2073; **36**. 2670; C. **1902**. II. 205; **1903**. II. 947) teilen Vff. mit, daß auch ihre „*gereinigte β-o-Nitrophenylglutarsäure*“ vom F. 176° noch 15—20°/$_0$ der *m-Nitroverb*. enthielt, und daß die vermeintliche Isomerisation mit Schwefelammonium zur sogenannten *Iso-o-nitrophenylglutarsäure* nichts anderes als ein weiterer Reinigungsprozeß war, bei welchem die m-Nitrosäure in Form ll. Reduktionsprodd. in die Mutterlaugen ging, während die eigentliche *β-o-Nitrophenylglutarsäure* unangegriffen blieb. — Als Vff. für die eingehendere Unters. der ebenfalls schon beschriebenen Hydrocarbostyril-γ-essigsäure eine größere Menge roher o-Nitrosäure mit Zinnchlorür reduzierten, erhielten sie aus den salzsauren Mutterlaugen 15°/$_0$ *β-m-Aminophenylglutarsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$; Nadeln aus schwefelwasserstoffhaltigem W.; F. 214,5° unter

Zers.; ist der p-Verb. sehr ähnlich, doch unterscheiden sich die *Dimethylester* beider SS. scharf: Der Ester der m-Säure krystallisiert aus Bzl.-PAe. in durchsichtigen Oktaedern mit abgeplatteten Spitzen und schm. bei 46°; der Ester der p-Säure bildet bei 63° schm. Blättchen. — Die m-Säure wurde auch aus der *m-Nitro-β-phenylglutarsäure*, die nach KNOEVENAGEL aus m-Nitrobenzaldehyd + 2 Mol. Acetessigester erhältlich ist, durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen; sie ist gegen $KMnO_4$ weit weniger beständig als die o-Verb., so daß letztere — allerdings mit starken Verlusten — auch in der Weise gereinigt werden kann, daß man 20 g des Rohprodukts mit 1,5 l 4%iger Permanganatlösung 1 Stunde kocht; man erhält dann 6 g der reinen S., während die m-Säure und der Rest der o-Verb. zu Oxalsäure und CO_2 verbrannt werden. — In der Löslichkeit unterscheiden sich die SS. wie folgt: 100 g sd. W. nehmen 15,8 g o-Säure, 3,6 g m-Säure, 46,2 g roher o-Säure und 38,6 g eines Gemisches aus 70% o- und 30% m-Säure auf. — Bei der *Nitrierung der β-Phenylglutarsäure* bilden sich: 50% p-, 38% o- und 12% m-Nitroderivat; die p-Verb. läßt sich dank ihrer Schwerlöslichkeit in W. leicht abtrennen; die an sich ebenfalls wl. m-Säure bleibt bei der o-Verb. Da die Trennung dieser beiden mittels fraktionierter Krystallisation kaum durchführbar ist, so kocht man das Gemisch am besten mehrere Stunden mit Schwefelammonium und fällt dann, nach dem Abfiltrieren des Schwefels, die nunmehr reine o-Säure durch Ansäuern aus. Ferner kann man *die o-Säure aus dem p-Isomeren* in der Weise *erhalten*, daß man letztere in die o,p-Dinitroverb. überführt, dann mit Schwefelammonium zur p-Amino-o-nitro-β-phenylglutarsäure reduziert und das Diazoniumchlorid der letzteren mit A. verkocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1586—89. 27/4. [27/3.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

G. Schroeter, *Über β-Alkylsimtsäuren*. Nach SCHROETER u. WÜLFING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1090; C. **1904**. I. 1261) bildet sich aus Acetophenon und Jodessigester mit Mg in Bzl. die Verb. $(C_6H_5)(CH_3)C(O\cdot MgJ)(CH_2\cdot COOC_2H_5)$, die bei der Zerlegung mit verd. H_2SO_4 die entsprechende Hydracrylsäure liefert; letztere spaltet dann bei der Dest. H_2O ab, und beim Verseifen des Destillates, wie auch des nicht destillierten Rohprod. mit wss.-alkoh. NaOH erhält man *β-Methylsimtsäure*, $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$. — Diese Synthese ist jetzt auf eine Reihe anderer Ketone übertragen worden, wobei sich herausstellte, daß die primär entstehenden *β-Alkylarylhydracrylsäuren* mit sehr ungleicher Leichtigkeit H_2O abspalten: Die Prodd. aus Acetophenon u. dessen p-Methylderivat geben das W. beim Destillieren der Rohester im Vakuum, sowie bei der alkal. Verseifung der Rohester zum größten Teil ab; das Prod. aus Propiophenon dagegen verlor weder beim Destillieren, noch beim Verseifen H_2O, und dementsprechend erhielt man beim Aufarbeiten desselben zunächst die Hydracrylsäure; andererseits verliert das Prod. aus Butyrophenon das W. sehr leicht, während das Isovalerophenonderivat eine Mittelstellung einnimmt; das Prod. aus Capronophenon ergab eine S., von welcher es noch zweifelhaft ist, ob sie eine Hydracrylsäure oder aber eine β-Pentylsimtsäure ist, die 1 Mol. Krystallwasser sehr fest gebunden enthält (für letztere Eventualität spricht der relativ niedrig liegende F.). — Will man die beständigeren Hydracrylsäuren in die zugehörigen Zimtsäuren umwandeln, so l. man sie am besten in konz. H_2SO_4 u. gibt dann Eis hinzu; wahrscheinlich bilden sich hierbei *Schwefelsäureester*, $Ar\cdot C(Alk)(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, die vom W. in H_2SO_4 und β-Alkylzimtsäuren gespalten werden. — *Isomere β-Alkylsimtsäuren*, die vielleicht der Zimtsäure und Allozimtsäure entsprechen, konnten nur beim *n-Propylderivat* beobachtet werden. Hier entstanden neben 75% einer öligen S. noch 25% einer festen Verb., die sich durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 zur festen S. isomerisieren ließ; da die beiden SS. jedoch durch Wärme nicht ineinander überzuführen sind, so ist es fraglich, ob sie miteinander stereo-

isomer oder aber strukturisomer sind; die Umwandlung durch H_2SO_4 wäre dann so zu deuten:

$$\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_3H_6\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_3H_7\end{matrix}\!>\!\underset{O\cdot SO_2\cdot OH}{C}\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_3H_7\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot COOH.$$

ölige Säure — feste Säure

Im Gegensatz zum Zimtsäureester selbst läßt sich der β-Methylzimtsäureester nicht mit Malonester, Acetessigester oder Cyanessigester kondensieren, doch erscheint es möglich, daß sich das *Additionsvermögen der β-Alkylzimtsäureester* in ähnlicher Weise periodisch ändert, wie dies weiter oben für die Bindefestigkeit des W. erläutert ist. — Auch im Verhalten bei der *Nitrierung* weichen die β-Alkylzimtsäureester von dem Zimtsäureester selbst und dessen α-Alkylderivaten ab: Während diese glatt ein Gemisch von o- u. p-Nitrosäure liefern, gab die β-Methylzimtsäure nur bei Anwendung von $HNO_3 + H_2SO_4$ gute Resultate (80% p-Nitroverb.); ihre Ester ließen auch unter diesen Bedingungen Gemische der p-Nitroverb. mit öligen Produkten entstehen, die nicht glatt verseift werden konnten und wohl eine kompliziertere Zus. haben. — Da bei der Nitrierung der β-Phenylglutarsäure (vgl. das voranstehende Ref.) nebeneinander das o-, m- und p-Mononitroderivat gewonnen werden, glaubten Vff., bei dem Reduktionsprod. der β-Methylzimtsäure, der *β-Phenylbuttersäure*, $CH_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$, die sich von der β-Phenylglutarsäure, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$, nur durch das Fehlen des Carboxyls in γ unterscheidet, analoge Verhältnisse zu finden; aber auch diese S. gab bei der Nitrierung neben dem krystallinischen *p-Nitroderivat* ölige Körper, aus welchen sich die gesuchte o-Nitroverb. nicht isolieren ließ. Bei weiterem Nitrieren der p-Verb. wurde eine *o,p-Dinitrosäure* erhalten, aus welcher bei der Reduktion mit Schwefelammonium eine Substanz entstand, die zugleich Base und schwache S. ist und wohl das

$$NH_2\cdot C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ N(OH)\text{——}CO\end{matrix}$$

Lactam der p-Amino-o-hydroxylaminophenylbuttersäure von nebenstehender Formel darstellt. [Hydroxylaminosäuren sind schon mehrfach, z. B. auch von SCHROETER u. MEERWEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2675; C. **1903**. II. 947) bei der Reduktion aromatischer Nitrosäuren mit Schwefelammonium beobachtet worden.]

I. β-Methylzimtsäure und ihre Derivate (mitbearbeitet von **F. Wülfing**). Bei der Darst. der S. nach der früher gegebenen Vorschrift spaltete sich, als der Rohester dest. wurde, in 2 Fällen nur wenig bezw. gar kein W. ab, und die entstehende S. blieb ölig; nach längerem Erhitzen erstarrte das Prod. und lieferte dann aus PAe. Krystalle vom F. 62° und der Zus. $C_{20}H_{22}O_5$; da die Substanz Brom und $KMnO_4$ entfärbte, ist sie wahrscheinlich nicht die *Anhydro-β-methylhydracrylsäure* $O[C(C_6H_5)(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH]_2$, sondern eine *Molekularverb. von je 1 Mol. β-Methylphenylhydracrylsäure und β-Methylzimtsäure*; in konz. H_2SO_4 l. sie sich mit gelber Farbe unter Wärmeentw. und B. von *β-Methylzimtsäure*, die durch Eis gefällt werden kann. — Bei allen anderen Verss. spaltete der Rohester glatt W. ab, so daß aus 100 g Acetophenon 50—60 g bei 97—98,5° schm. β-Methylzimtsäure gewonnen wurden; die öligen Nebenprodd. enthielten *β-Methylstyrol*, $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH_2$. — Mittels 5%ig. methyl-, bezw. äthylalkoh. HCl läßt sich die β-Methylzimtsäure quantitativ verestern: der *Methylester* (Kp_{26}. 152°) schm. bei 28°, der *Äthylester* (Kp_{27}. 162—163°) ist ölig. — *β-Methylzimtsäuredibromid*, $C_6H_5\cdot C(CH_3)Br\cdot CHBr\cdot COOH$, schm. bei 128° unter Zers. und spaltet schon mit $^1/_{10}$-n. NaOH HBr und CO_2 ab. — *Methylesterdibromid*, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Prismatische Krystalle aus PAe.; F. 78—79°; das *Äthylesterdibromid* ist ein zähfl. Öl. — Durch rauchende HNO_3 wird die β-Methylzimtsäure schon in der Kälte, durch 65%ige S. in gelinder Wärme zers.; ihre Umwandlung in *p-Nitro-β-methylzimtsäure*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):$

CH·COOH, gelingt dagegen (Ausbeute 80%, der Theorie) durch Eintragen in ein Gemisch von HNO_3 der D. 1,4 und konz. H_2SO_4; Nadeln aus Eg; F. 168—169°; liefert beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 160° *p-Nitrobenzoesäure*. — Behandelt man den Ester der β-Methylzimtsäure mit HNO_3 der D. 1,51, so resultiert ein öliges Prod., aus welchem A. den bei 74° schm. *p-Nitro-β-methylzimtsäureäthylester* fällt; der entsprechende *Methylester* wird bei 121—122° fl. — Durch Schwefelammonium ließ sich die Nitrosäure glatt zur *p-Amino-β-methylzimtsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, reduzieren; Krystalle aus Bzl.; F. 124—125° unter CO_2-Entw. — Die *β-Phenylbuttersäure*, C_6H_5·CH(CH_3)·CH_2·COOH, hat TIFFENEAU durch Reduktion der β-Methylzimtsäure mit HJ + rotem P erhalten; dieses Verf. ist jedoch nicht zu empfehlen, da ein Teil der S. hierbei CO_2 verliert; quantitativ verläuft die Reduktion mit 3%ig. Na-Amalgam in alkoh.-wss. Lsg. Krystalle aus PAe.; F. 39—40°, Kp_{14}. 168—169°; Kp_{22}. des *Methylesters* 133—134°. — Die Nitrierung der S. wird am besten mit gewöhnl. + rauch. HNO_3 bei 40—50° bewirkt; da das Prod. (Krystalle aus A.; F. 164°) bei der Oxydation mit verd. HNO_3 p-Nitrobenzoesäure ergibt, so muß es die *p-Nitro-β-phenylbuttersäure* sein; F. des *Methylesters* 63—64°. — Die alkoh. Mutterlauge der p-Nitroverb. enthält eine zweite Nitrosäure, deren Cu-Salz grün ist; die entsprechende o-Nitrosäure scheint jedoch nicht vorzuliegen, da die Reduktion nur harzige Prodd. und nicht das zu erwartende γ-Methylhydrocarbostyril lieferte. — Von Schwefelammonium wurde die Nitrosäure glatt zur *p-Amino-β-phenylbuttersäure*, NH_2·C_6H_4·CH(CH_3)·CH_2·COOH, reduziert; Krystalle aus verd. A.; F. 176°. — Fügt man zu einer Lsg. der p-Nitroverb. in rauch. HNO_3 langsam konz. H_2SO_4, erwärmt kurze Zeit auf 60° und gießt dann auf Eis, so erhält man die *β-o,p-Dinitrophenylbuttersäure*, $(NO_2)_2C_6H_3$ · CH(CH_3) · CH_2 · COOH; Krystalle aus W.; F. 139—140°; der *Methylester* schm. bei 61°. — 3-stdg. Einleiten von H_2S in eine 55—60° warme konz.-ammoniakal. Lsg. der Dinitrosäure ergab das in der Einleitung formulierte *Lactam der p-Amino-o-hydroxylamino-β-phenylbuttersäure*; Krystalle aus verd. A.; F. 177°; l. in SS. u. NaOH.

II. Homologe β-Alkylzimtsäuren (mitbearbeitet von F. Wülfing, O. Leverkus u. H. Kesseler). — *p,β-Dimethylzimtsäure*, CH_3·C_6H_4·C(CH_3) : CH·COOH, aus *Methyl-p-tolylketon* und Jodmagnesiumessigester in Bzl. (Ausbeute 40 g aus 65 g Keton), spitzwinklige, rhombische Prismen aus CS_2 oder Lg., schm. bei 135°. — *Methylester*. Krystalle aus Ä. + PAe.; F. 46°. — Das Prod. aus *Propiophenon*, Jodessigester und Mg dest. unter 15 mm Druck größtenteils bei 147—157° ohne H_2O-Abspaltung über; das Kondensat, wie auch der Rohester selbst lieferten beim Verseifen mit wss.-alkoh. NaOH und Fällen mit HCl ein chlorhaltiges Prod., bei Anwendung von H_2SO_4 oder NHO_3 dagegen reine *β-Äthyl-β-phenylhydracrylsäure*, (C_6H_5)(C_2H_5)C(OH)·CH_2·COOH; Nadeln aus verd. A. oder Bzl.; F. 122—123°. Als die Lsg. der S. in NaOH mit HCl angesäuert wurde, schied sich wieder ein (3,54%) Cl enthaltendes Prod. aus; trotzdem hiernach das alkoh. Hydroxyl der S. zweifellos besonders leicht durch Säurereste ersetzbar ist, gelang es nicht, es mittels Acetanhydrid, Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat glatt zu verestern. — Unter 15 mm Druck geht die Oxysäure ziemlich unverändert zwischen 140—170° über, dagegen tritt glatte Wasserabspaltung ein, wenn man die S. in konz. H_2SO_4 einträgt und nach einiger Zeit mit Eis ausfällt. Die so gewonnene *β-Äthylzimtsäure* krystallisiert aus A. + W. in rhombischen Tafeln; F. 95°, Kp_{16}. 172°. — Na-Salz, $C_{11}H_{11}O_2Na$. Blättchen aus Aceton. — *Methylester*, $C_{12}H_{14}O_2$, mit methylalkoh. H_2SO_4 dargestellt; Öl, Kp_{22}. 148°. — Das *Dibromid* der S. ist leicht veränderlich; weißes Pulver aus CS_2, F. 124—125° unter Zers. — Beim Nitrieren der S. und ihres Esters mit absol. HNO_3 bilden sich verschiedene krystallisierte Prodd.; das *Mononitroderivat*, NO_2·C_6H_4·C(C_2H_5) : CH·COOH, scheidet sich aus Bzl. in Blättchen vom F. 155° ab.

Der aus *Butyrophenon* und Jodmagnesiumessigester in Bzl. gewonnene Oxy-

säureester spaltete bei der Dest. im Vakuum (Kp_{11}. 141—155°) kein H_2O ab, lieferte aber bei der Verseifung *β-n-Propylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot C(C_3H_7) : CH \cdot COOH$. Öl; Kp_{14}. 183—184° unter geringer Zers.; das Ag-Salz ist ein weißer lichtbeständiger Nd. — Kühlt man die ölige S. stark ab, so erstarrt ein Teil krystallinisch und liefert dann aus w. PAe. durchsichtige, flache Prismen vom F. 94° — Diese beiden (stereo-?) isomeren SS. unterscheiden sich dadurch, daß die ölige S. Brom in Chlf. etwas rascher aufnimmt als die feste, und daß ihr Ag-Salz mit CH_3J ebenfalls schneller unter AgJ-Abscheidung reagiert; die beiden *Methylester* sind ölig, und auch die Bromierungs- und Nitrierungsprodd. beider SS., sowie ihrer Ester erwiesen sich nicht als gut charakterisiert: dagegen gelang es leicht, die ölige S. durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Ausfällen mit Eis in die feste Modifikation überzuführen.

Isovalerophenon, aus Jodvalerylchlorid, Bzl. und $AlCl_3$ in CS_2 hergestellt, zeigte den Kp_{25}. 128° und lieferte mit Jodessigester + Mg ein Prod., das durch Behandlung mit k. PAe. in einen unl. und einen l. Teil zerlegt werden konnte. Das Unlösliche wurde aus A. + W. in bei 125—126° schm. Krystallen der Zus. $C_{15}H_{20}O_4$ erhalten: im Vakuum 6 Stunden auf 100—105° erhitzt, spaltete dieses Prod. 1 Mol. H_2O ab und lieferte dann die bei 128—129° schm. *β-Isobutyl-β-phenylhydracrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. — Letztere löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz, und auf Zusatz von Eis fällt dann die *β-Isobutylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot C(C_4H_9) : CH \cdot COOH$ aus; Krystalle aus verdünntem A.; F. 85—86°; ll. in PAe. — Die gleiche S. entsteht, wenn man den in PAe. ll. Anteil der ursprünglichen Rohsäure in konz. H_2SO_4 aufnimmt u. dann mit Eis fällt.

Capronophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$, aus Capronylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ in CS_2, ist ein ziemlich leicht flüchtiges, apfelsinenartig riechendes Öl vom Kp_{14}. 132—134°, das rasch zu großen Blättern vom F. ca. 27° erstarrt. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}ON_3$. Nadeln; F. 132°. — Der Ester, der aus diesem Keton und Jodmagnesiumessigester entstand, verlor beim Destillieren kein W., zerfiel hierbei aber partiell unter Rückbildung von Capronophenon; durch Verseifen läßt er sich dagegen glatt in eine S. $C_{14}H_{20}O_3$ umwandeln, von welcher es (vgl. die Einleitung) noch nicht feststeht, ob sie die *β-n-Amyl-β-phenylhydracrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C(C_5H_{11})(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, oder aber die *β-n-Amylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot C(C_5H_{11}) : CH \cdot COOH + H_2O$, darstellt. Nadeln aus PAe., CS_2 oder verd. A.; F. 79,5—80,5°; verliert bei 100—105° kein H_2O, wohl aber beim Erhitzen über direkter Flamme. — Vff. wollen prüfen, ob es — worauf die mitgeteilten Versuche schon hindeuten — eine Gesetzmäßigkeit ist, daß die β-Phenylalkylhydracrylsäuren mit Alkylgruppen von ungerader Kohlenstoffzahl spontan Wasser abspalten, während die entsprechenden SS. mit Alkylgruppen von gerader Kohlenstoffzahl beständig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1589—1604. 27/4. [27/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Schroeter, *Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure.* Im Anschluß an seine Verss. über das Verhalten der Benzolsulfonylsulfanilsäure und -naphthionsäure gegen Diazoniumsalze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1559; C. **1906**. II. 39) wollte Vf. auch die *Benzolsulfonylaminobenzoesäuren* auf ihr Kuppelungsvermögen prüfen; als er nun die Anthranilsäureverb. durch Behandeln von *o-Aminobenzoesäure* mit Benzolsulfonylchlorid in alkal. Fl. darstellte, erhielt er diese S. zwar in befriedigender Ausbeute, daneben trat aber ein alkaliunl. u. auch in sd. SS. nicht l. Körper auf, der sich als ein *dimolekulares Anhydrid* von der Formel I. erwies;

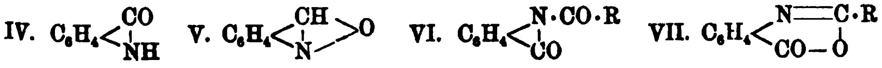
$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}N(SO_2 \cdot C_6H_5)-CO\\CO-(C_6H_5 \cdot SO_2)N\end{matrix}>C_6H_4 \qquad \text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO\\CO-NH\end{matrix}>C_6H_4 \qquad \text{III.}\quad CH_2<\begin{matrix}NH-CO\\CO-NH\end{matrix}>CH_2$$

da diese Substanz als Analogon der Salicylide von Interesse ist, wurde sie zunächst

eingehender untersucht. — Das dem Dibenzolsulfonylderivat zugrunde liegende Ringsystem des „*Dianthranilids*" (II.) steht zur Anthranilsäure in derselben Beziehung, wie das Diacipiperazin (III.) zu den α-Aminofettsäuren. — Vf. bemühte sich, auf 2 verschiedenen Wegen zur Verb. II. zu kommen: 1. Durch Behandeln des aus o-Aminobenzoesäure und PCl_5 erhältlichen *N-Oxychlorphosphinanthranilsäurechlorids*, $Cl_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot Cl$, mit Pyridin, wobei jedoch nur schwer zu reinigende Prodd. entstanden, u. 2. durch Abspaltung von H_2O aus der *Anthranoylanthranilsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, für welche bei dieser Gelegenheit gleichzeitig eine bequeme Darstellungsmethode ausgearbeitet wurde. Wird diese S. nur wenige Grade über den F. erhitzt, so spaltet sie W. ab; die Schmelze erstarrt aber bald wieder und wird nunmehr erst bei sehr hoher Temperatur von neuem fl.; das so erhaltene *Anhydroprod.* ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem in A. l. und einem in allen Solvenzien swl. Teil. besser gelingt die Dehydratation, wenn man die Anthranoylanthranilsäure mit Thionylchlorid behandelt; man gewinnt dann das farblose Chlorhydrat einer schwachen Base, die sich beim Zusetzen von W. als kanariengelbe M. abscheidet und mit HCl das ungefärbte, salzsaure Salz zurückliefert. Die gelbe Substanz zeigte die Zus. des erwarteten Anhydrids und wandelte sich, sobald sie etwa 20° über den F. erwärmt wurde, ohne Gewichtsverlust in eine sehr hoch schm. und swl. Verb. um, die wahrscheinlich identisch ist mit dem aus Anthranoylanthranilsäure durch Erhitzen direkt erhältlichen, wl. Prod. Beim Kochen mit NaOH oder HCl lieferte die gelbe Substanz die Anthranoylanthranilsäure wieder zurück, während mit Benzolsulfonylchlorid neben dem Chlorhydrat, ein in A. wl., schwach saures *Benzolsulfonylderivat* erhalten wurde, das sich beim Kochen mit NaOH zur *Benzolsulfonylanthranoylanthranilsäure* aufspaltete, die auch durch Verkettung von Benzolsulfonylanthranilsäurechlorid mit Anthranilsäureester synthetisiert und durch Thionylchlorid wieder in das wl. Anhydrid umgewandelt werden konnte.

Für das monomolekulare *Anhydrid der Anthranilsäure*, das *Anthranil*, wird an Stelle der älteren Formel IV. jetzt meist das Symbol V. bevorzugt; den *Acylanthranilen* gibt man dagegen oft die Formel VI., während nach Ansicht des Vf. das Verhalten dieser Körper besser durch ihre Auffassung als *Methoxasinderivate* VII. zum Ausdruck kommt. — Analog sind für das *gelbe Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure*, falls es nicht etwa das gesuchte *Dianthranilid* II. darstellt, die Formeln VIII. und IX. möglich, die es als *Anthranoylanthranil* erscheinen lassen; da das Verhalten der Verb. mehr für letztere Eventualität spricht, würde man das Dianthranilid dann wahrscheinlich in der aus der gelben Verb. durch Erhitzen über den F. darstellbaren Substanz vor sich haben. — Das von Mohr und Köhler (S. 1325) beschriebene *Anhydroprod. der Acetanthranoylanthranilsäure* dürfte dementsprechend ein *Acetylderivat* der vom Vf. erhaltenen *Anhydroanthranoylanthranilsäure* sein.

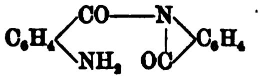
N-Benzolsulfonylanthranilsäure, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH$. Nadeln aus 70%ig. A.; F. 223°. — *p-Benzolsulfonylaminobenzoesäure*, $C_{13}H_{11}O_4NS$. Blättchen aus 60%ig. A., die bei 212° schm. und sich bei 250° zers.; bei der Darst. dieser Verb. trat kein alkaliunl. Nebenprod. auf. — Die Benzolsulfonylaminobenzoesäuren zeigen bei der Titration ein analoges Verhalten, wie die entsprechenden Oxybenzoesäuren. Bei Anwendung von Poirrierschem Blau als Indicator titriert sich die o-Verb. einbasisch, das p-Isomere dagegen zweibasisch. — Das bei der Herstellung der Benzolsulfonylanthranilsäure gewonnene alkaliunl. Nebenprod. ist das *Dibenzolsulfonyldianthranilid* (I.); Nadeln aus Eg.; F. 264°; fast unl. in A., ll. in Phenol,

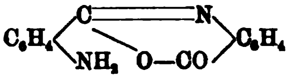


schwerer in Chlf. Mit letzterem vereinigt es sich, gleich dem Tetrasalicylid, zu einer ganz hervorragend gut krystallisierenden Doppelverb.; das Prod. hat die Zus. $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO-)_2 \cdot CHCl_3$, verwittert an der Luft u. schm. bei 250° unter Dunkelfärbung. — Beim Kochen mit 15%ig. NaOH geht das Dibenzolsulfonyldianthranil allmählich unter B. von *Benzolsulfonylanthranilsäure* in Lösung. — Das *Chlorid* letzterer S. wurde durch Erwärmen mit PCl_5 auf 140—150° erhalten; Krystalle aus Bzl.; F. 155°. — Aus der Lsg. in konz. Ammoniak fällt HCl das in Alkalien ll., bei 166—167° schm. *Amid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. — In A. löst sich das Chlorid unter B. des in wss. Alkalien swl., jedoch in Toluol mit Na ein in Blättchen krystallisierendes Na-Salz bildenden *Äthylesters* vom F. 92—93°. — Pyridin nimmt das Chlorid unter Gelbfärbung und Selbsterwärmung auf, worauf sich beim Erkalten das auf diesem Wege besonders leicht zugängliche Dibenzolsulfonyldianthranilid ausscheidet.

Vermischt man eine Benzollsg. des Anthranilsäureäthylesters mit o-Nitrobenzoylchlorid, so fällt das Chlorhydrat des Esters aus, während in der Lsg. der *o-Nitrobenzoylanthranilsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, vorhanden ist; Prismen aus A.; F. 132°; in A. weit leichter l., als der entsprechende Methylester. — Bei der Reduktion des Esters mit Zinnchlorür + HCl in A. fällt ein Sn-Doppelsalz als weißes Krystallpulver aus, das bei der Zerlegung mit NaOH den *Anthranoylanthranilsäureäthylester* liefert. Prismen aus A.; F. 105—106,8°; der analog erhaltene *Methylester* schm. bei 115°. — Die Ester sind in verd. HCl swl.; beim Erwärmen bilden sich die in h. A. wl. Chlorhydrate, von welchen das Methylesterderivat unscharf bei 175—180° schm. — Durch kurzes Erwärmen werden die Ester fast quantitativ zur *Anthranoylanthranilsäure* verseift, die auf diesem Wege sehr bequem darstellbar ist.

Die letztgenannte S. schm. bei 203°; bereits bei 205° spaltet sie W. ab, doch verläuft die Anhydridbildung glatter beim Erwärmen der benzolfeuchten Substanz mit Thionylchlorid, wobei sich ein Chlorhydrat der Zus. $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$ bildet. Dieses Salz verliert schon in Berührung mit W., schneller bei Einw. von Alkalien oder Pyridin, HCl und liefert das *Anthranoylanthranilsäureanhydrid* (VIII. oder IX.).

VIII. 

IX. 

Kanariengelbe, verfilzte Nädelchen aus A.; auch in Bzl. u. Chlf. l. Das Anhydrid schm. bei 162°; erhitzt man die Schmelze 1/2 Stde. auf 180°, so erstarrt sie wieder, und liefert einen *isomeren Körper*, der farblos ist, sehr hoch schm., sich in organischen Solvenzien kaum l., von konz. H_2SO_4 aber (unter Veränderung) aufgenommen wird. — Erwärmt man das gelbe Anhydrid 1/2 Stde. mit Benzolsulfochlorid, nimmt dann den Überschuß des Chlorids mit PAe. fort und extrahiert den Rückstand mit Chlf., so bleibt das Chlorhydrat der gelben Verb. zurück, während man aus der Chlf.-Lsg. mittels PAe. das *Benzolsulfonylanthranoylanthranilsäureanhydrid* fällen kann; Nadeln aus sehr viel A. oder Bzl.; F. 214—215°; in k. wss. NaOH kaum, in h. alkoh. Lauge dagegen ll. u. aus dieser Lsg. durch SS. wieder fällbar. — Beim Kochen mit NaOH entsteht eine sodalösliche Verb. vom F. 222°, welche durch die folgende Bildungsweise als *Benzolsulfonylanthranoylanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, charakterisiert wird: Versetzt man eine Bzl.-Lsg. des Benzolsulfonylanthranilsäurechlorids mit Anthranilsäureäthylester, so fällt das Chlorhydrat dieses Esters aus, während im Filtrat der *Benzolsulfonylanthranoylanthranilsäureäthylester* gel. bleibt. Nadeln aus A.; F. 132°; wird aus der Lsg. in NaOH bereits durch CO_2 wieder gefällt u. durch Kochen mit NaOH — allerdings nur langsam und sehr wenig glatt — zu der bei 222° schm. S. verseift. — Da die

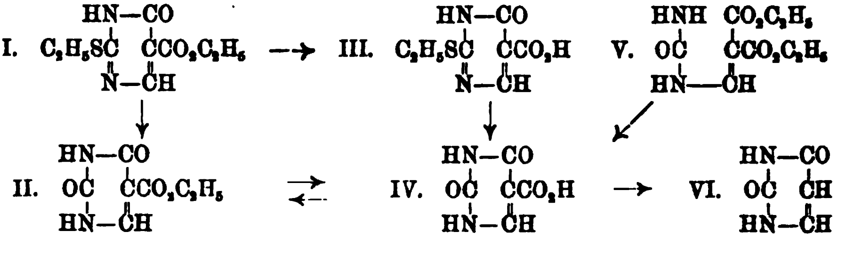
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH$-Gruppe in dieser Verb. nicht mehr, wie in der Benzolsulfonylanthranilsäure, in Nachbarstellung zum Carboxyl steht, so zeigt sie schwache eigene Acidität, so daß — ähnlich wie bei der p-Benzolsulfonylaminobenzoesäure (vgl. weiter oben) — bei der Titration etwas mehr als 1 Mol. NaOH verbraucht wird; mit Thionylchlorid liefert die S. unter HCl- und SO_2-Entw. das bei 214° schm. Anhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1610—21. 27/4. [27/3.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

M. Tswett, *Spektralanalytische Untersuchungen über die Chlorophylline und deren nächste Säurederivate* (*Chlorophyllane*). Mittels der von ihm ausgearbeiteten chromatographischen Adsorptionsanalyse (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**. 316. 384; C. **1906**. II. 892. 1286) trennt Vf. die grünen Chlorophyllfarbstoffe in die fluorescierenden Chlorophylline α und β u. stellt aus diesen durch Behandlung mit Oxal- oder Essigsäure ihre Säurederivate, die Chlorophyllane α und β dar. Es entstehen hierbei nicht die als Phyllocyanin und Phylloxanthin in der Literatur bekannten Prodd. Bei der spektralanalytischen Unters. (vgl. die Karte im Original) zeigt jede der untersuchten Komponenten des Chlorophylls, das Chlorophyllin α und β, ein scharf charakteristisches, sechsbandiges Spektrum. Die Absorptionen der Chlorophylline überdecken sich bei geringen Konzentrationen nicht. Das vollständige Chlorophyllspektrum ist ein Kombinationsspektrum aus denen der beiden Chlorophylline, zwischen denen eine optische Arbeitsteilung stattfindet. Auch die Spektra der beiden Chlorophyllane in ätherischer oder petrolätherischer Lsg. werden für verschiedene Konzentrationen mitgeteilt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 137—50. 23/4. [25/3.].) LÖB.

O. Kym, *Einige Kondensationen mit Harnstoff*; *Harnstoff als ammoniakabgebendes Mittel*. *o-Phenylenharnstoff* oder *α-Hydroxylbenzimidazol* entsteht beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen von gleichen Teilen salzsauren o-Phenylendiamins u. Harnstoffs auf 130 bis 140° im Ölbad. Nachdem die Schmelze unter lebhafter NH_3-Entw. wieder hart geworden ist, wird die Temperatur noch $^1/_2$ Stde. auf 140° gehalten. Das Reaktionsprod. wird in verd., w. NaOH gel. und in k., verd. HCl filtriert. Der reine o-Phenylenharnstoff $C_6H_4{<}^{NH}_{N}{>}COH$ bildet weiße Blättchen aus verd. A. vom F. 305°. — *α-Sulfhydrylbenzimidazol*, F. 292—293°, wird ganz analog aus salzsaurem o-Phenylendiamin u. Sulfoharnstoff bei 170—180° erhalten. — Unter entsprechenden Bedingungen geben Harnstoff und Dinitrophenole *Dinitroaniline*. 1 Teil Dinitrophenol-1,2,4 wird mit 3 Teilen Harnstoff gemischt u. im Reagensglas im sd. Nitrobenzolbad 8 Stdn. lang erhitzt; aus der allmählich fest werdenden Schmelze entweicht NH_3. Nach dem Erkalten wird mit h. W. behandelt und nach Zusatz von etwas NH_3 aufgekocht. Der nach dem Erkalten bleibende Rückstand wird getrocknet und mit sd. Aceton ausgezogen. Eiswasser fällt aus dem Aceton *Dinitroanilin* mit 75% Ausbeute, das nach der Krystallisation aus verd. Aceton bei 176° schm. *Dinitro-α-naphthylamin* entsteht analog; der getrocknete Rückstand wird diesmal mit Eg. ausgezogen, aus dem W. das Naphthylamin mit 77% Ausbeute fällt; es schm. bei 238° und gibt mit A. und NaOH eine tief violettrote Färbung, wie Dinitroanilin. — In derselben Weise wird auch *2,4-Dinitro-o-toluidin* aus Dinitro-o-kresol erhalten. Man extrahiert mit Aceton und krystallisiert den durch W. erhaltenen Nd. aus Eg. um; 47% Dinitrotoluidin, F. 209—210°, werden gewonnen. Das Dinitroamin gibt ebenfalls die Dinitroanilinrk. — o- u. p-Nitrophenol konnten nicht mit Harnstoff umgesetzt werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 323—27. 26/4. Zürich. Univ.-Lab.) FRANZ.

Henry L. Wheeler, Treat B. Johnson u. Carl Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Uracil-5-carbonsäure.* 19. Mitteilung. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 2. 105; C. 1906. II. 1507.) Biscaro u. Belloni (Annuario Soc. chim. Milano 11. I. u. II.; C. 1905. II. 63. 64) haben aus Milch eine neue Substanz mit sauren Eigenschaften von der empirischen Zus. $C_5H_4O_4N_2 \cdot H_2O$ isoliert. Diese *Orotsäure* genannte Verb. wird von den genannten Autoren als ein Harnstoffderivat mit siebengliedrigem Ring angesehen. Vff. halten es für wahrscheinlicher, daß sie einen 5- oder 6-gliedrigen Ring enthält. Die Eigenschaften dieser Verb. und der Umstand, daß bei der Oxydation Harnstoff entsteht, sprechen dafür, daß ein Pyrimidinderivat vorliegen könnte. Die angegebene empirische Formel ist die einer *Uracilcarbonsäure* mit 1 Mol. Krystallwasser. Es sind zwei Uracilcarbonsäuren mit an C gebundener CO_2H-Gruppe möglich, das 4- und das 5-Derivat. Die Unters. dieser SS., sowie die der Carboxylderivate des Thymins und Cytosins, bietet auch deshalb Interesse, weil Uracil, Thymin u. Cytosin in den Nucleinsäuren als Carboxylderivate vorhanden und durch Säureamid- oder Polypeptidgruppen miteinander verbunden sein könnten. In diesem Falle müßten die zur Zerlegung des Nucleinsäuremoleküls benutzten Mittel auch eine Abspaltung der Carboxylgruppe aus den Pyrimidincarbonsäuren bewirken. In dieser Beziehung ist es bemerkenswert, daß von den Uracilcarbonsäuren, die beide synthetisch dargestellt wurden, die 4-Carbonsäure beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 160—170° unverändert bleibt, während die 5-Carbonsäure bei gleicher Behandlung und auch schon bei längerem Kochen mit HCl quantitativ in Uracil übergeführt wird. Uracil könnte deshalb in den Nucleinsäuren als 5-Carbonsäure vorhanden sein. In der vorliegenden Abhandlung wird die *Uracil-5-carbonsäure* eingehender beschrieben.

Äthoxymethylenmalonsäureäthylester, $C_2H_5O_2C—C(CO_2C_2H_5)=CH(OC_2H_5)$ (Claisen, Liebigs Ann. 229. 16) wirkt auf Harnstoff nicht ein. Mit Äthylpseudothioharnstoffhydrobromid kondensiert er sich dagegen in alkal. Lsg. sehr leicht unter Austritt von 2 Mol. C_2H_5OH und B. eines Salzes des *2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylesters* (I.). Dieses Pyrimidin kann durch Kochen mit wss. HCl direkt in *Uracil-5-carbonsäure* (IV.) übergeführt werden. Wird es in alkoh. Lsg. mit wenig HCl gekocht, so entsteht *Uracil-5-carbonsäureäthylester* (II.), der bei der Verseifung 5-Uracilcarbonsäure gibt, während der Mercaptoester bei der Verseifung mit warmem Alkali in *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure* (III.) übergeht. Die Pyrimidincarbonsäure wird durch h. HCl in Uracil-5-carbonsäure umgewandelt, aus welcher beim Schmelzen und beim Erhitzen mit SS. *Uracil* (VI.) entsteht. Die B. von Uracil beweist, daß bei der Kondensation des Äthoxymethylenmalonesters mit dem Pseudoäthylthioharnstoff das Prod. I. und kein Barbitursäurederivat entstanden ist. Das Produkt V. (*Uramidomethylenmalonsäureester*), das als Nebenprod. aus den Mutterlaugen des Kondensationsprod. isoliert wurde, geht bei der Verseifung in Uracil 5-carbonsäure über. Das folgende Schema gibt die Konstitutionsformeln dieser Verbb. und ihre gegenseitigen Umwandlungen wieder:



Einige der Eigenschaften der Uracil-5-carbonsäure stimmen vollkommen mit

denen der Orotsäure überein. Sie ist wl. in W., wl. oder unl. in organischen Lösungsmitteln und zers. sich bei 278° (Orotsäure bei 260°). Aus überschüssiges Alkali enthaltenden Lsgg. wird ein Monokaliumsalz, $C_5H_3O_4N_2K$, erhalten. Wie Orotsäure ist sie zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Das K-Salz gibt Ndd. mit $BaCl_2$, Bleiacetat und $AgNO_3$. Dagegen wurden folgende Unterschiede konstatiert: Unter den von BISCARO u. BELLONI (l. c.) angegebenen Bedingungen wurde ein Di- aber kein Monosilbersalz erhalten. Aus dem Disilbersalz entstehen bei Einw. von CH_3J, bezw. C_2H_5J Di-, aber keine Monoalkylderivate. Die freie Uracil-5-carbonsäure gibt mit $BaCl_2$ keinen Nd., und beim Erhitzen des K-Salzes mit $POCl_3$ konnte kein ohne Zers. aus W. krystallisierbares Dichlorid erhalten werden.

Experimentelles. *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_3N_2S$ (I.). B. Man versetzt eine Lsg. von 50 g Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid in 50 ccm W. mit 54 g Äthoxymethylenmalonester und fügt der gekühlten Lsg. langsam 30 g KOH zu, wobei sich als gelber voluminöser Nd. das K-Salz (farblose Prismen, aus W., Nadeln aus A.) ausscheidet. Aus einer konz. wss. Lsg. des K-Salzes erhält man bei Einw. verd. (nicht überschüssiger) HCl den freien Ester. Lange, farblose Prismen (aus A.), asbestartige Nadeln (aus W.), F. 131°, ll. in h. A. Der Ester löst sich in kalter HCl und wird durch NH_3 wieder gefällt. Er besitzt also sowohl saure, als basische Eigenschaften. — *Uramidomethylenmalonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_5N_2$ (V.), wurde bei 2 Verss. beim Ansäuern des Filtrates vom K-Salze des Pyrimidincarbonsäureesters erhalten. Büschel farbloser Prismen (aus 50%ig. A.), F. 206° unter Aufbrausen, swl. in sd. W., ll. in h. A. Hat saure Eigenschaften. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure*, $C_7H_8O_3N_2S$ (III.). B. Eine Lsg. von 10 g K-Salz des Esters in h. A. wird mit einer h. Lsg. von 4,3 g KOH in wenig W. versetzt, der A. verdampft, der Rückstand in wenig W. gelöst u. mit HCl angesäuert. Farblose, scharfkantige Platten (aus W.), F. 167°, ll. in h. A., l. in h. W. Das K-Salz wird durch überschüssige Essigsäure nicht zers. Lsgg. der S. geben mit Alkali u. $AgNO_3$ weiße, gelatinöse Ndd. — *Uracil-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_8O_4N_2$ (II.). B. 10 g K-Salz des Äthylmercaptooxypyrimidincarbonsäureesters werden mit ca. 75 ccm A. u. ca. 5 ccm konz. HCl 7 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht, der A. verdampft, der Rückstand in ca. 60 ccm w. W. gelöst, mit NH_3 neutralisiert, heiß filtriert und konz. NH_3 zugesetzt. Es scheidet sich dann das NH_4-Salz aus, das in ca. 50 ccm W. gelöst und mit wenig überschüssiger Essigsäure versetzt wird. Flache Prismen (aus W.), F. 236 bis 237°, sll. in h., l. in k. W., wl. in A. NH_4-Salz, $C_7H_8O_4N_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$, Nadeln, F. ca. 220° unter Aufbrausen, l. in W., wl. in konz. NH_3, swl. oder unl. in A. Beim Eindampfen des wss. Lsg. wird der freie Ester erhalten. — *Uracil-5-carbonsäure*, $C_5H_4O_4N_2 \cdot H_2O$ (IV.). B. Aus dem K-Salz des 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureesters beim Eindampfen mit konz. HCl. Farblose, kleine Pyramiden mit rauhen Flächen (aus W.), F. 278° unter starkem Aufbrausen u. B. von Uracil, wl. in W., unl. in A., die wss. Lsg. gibt mit Blei- oder Kupferacetat oder mit $BaCl_2$ nicht sofort Ndd. [Beim Erhitzen mit H_2SO_4-haltigem Methylalkohol wird *Uracil-5-carbonsäuremethylester*, $C_6H_6O_4N_2$, erhalten, gedrungene Prismen (aus W.), die bei ca. 225° sintern u. sich bei 233° zers. Analog wurde auch der Äthylester dargestellt.] Saures K-Salz, $C_5H_3O_4N_2K \cdot C_5H_4O_4N_2$, entsteht, wenn eine h., wss. Lsg. der S. mit der äquimol. Menge KOH versetzt wird (Nadeln, die bei ca. 270° aufbrausen, während bei Zusatz von 2 Mol. KOH das Monokaliumsalz, $C_5H_3O_4N_2K$ (kleine Nadeln, die bei 295° noch nicht schmelzen) gebildet wird. Ba-Salz, $(C_5H_3O_4N_2)_2Ba$, mkr. Prismen, fast unl. in h. W. Di-Silbersalz, $C_5H_2O_4N_2Ag_2$, entsteht, wenn eine wss. Lsg. der S. mit 2 Mol. KOH und 2 Mol. $AgNO_3$ behandelt wird. Erhitzt man eine Suspension des Disilbersalzes in Ä. mit überschüssigem

Jodmethyl $1^1/_2$ Stunden lang im Rohr auf 98—103°, so wird das *Dimethylderivat*, $C_7H_8O_4N_2$, gebildet. Kleine Prismen (aus A.), F. 254—256° unter geringem Aufbrausen, wl. in h. A., l. in h. W., schmeckt bitter. Analog wurde das *Diäthylderivat*, $C_9H_{12}O_4N_2$, dargestellt. Krusten abgestumpfter Prismen (aus Alkohol), F. 162—163°.

Wird Äthoxymethylenmalonester mit Pseudomethylthioharnstoffhydrojodid und 1 Mol. KOH behandelt, so erhält man *2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester* als basisches Hydrojodid, $(C_8H_{10}O_3N_2S)_2HJ$. Nadeln (aus A.), die keinen bestimmten F. besitzen, und beim Kochen mit W. Mercaptan abspalten. Beim Erwärmen mit KOH und Fällen mit HCl wird *2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure*, $C_6H_6O_3N_2S$, gebildet. Gut entwickelte Prismen (aus Wasser), F. 235°. (Amer. Chem. Journ. **37**. 392—405. April. [Januar.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Leonor Michaelis u. Peter Rona, *Über die Löslichkeitsverhältnisse von Albumosen und Fermenten mit Hinblick auf ihre Beziehungen zu Lecithin und Mastix.* Bei Fällung eines Peptongemisches mit Mastix (S. 356, 1055) werden innerhalb enger Grenzen stets der gleiche prozentische Anteil von Pepton gefällt: es handelt sich um eine Trennung der kolloïdalen und nichtkolloidalen Albumosen. Wurde der Mastix-Nd. im Soxhlet durch Chlf. vom Mastix vollständig befreit, so blieb der gefundene N-Wert des Rückstandes etwas hinter dem erwarteten zurück. Wie die Unters. zeigt, liegt der Grund darin, daß ein Teil des Peptons infolge der Ggw. des Mastix in Chlf. l. geworden ist. Ein noch größerer Teil geht bei der Extraktion mit Chlf.-A. in Lsg., während der Ätherextrakt keinen N enthält. Im Prinzip ähnlich verhält sich die Pepton-Lecithinverb. (cf. Original). Die Annahme eines chemisch wohldefinierten „Peptonlecithids" wird durch diese Befunde in keiner Weise gestützt. — Ähnlich lassen sich in W. unl., in Chlf.-A. ohne jeden Rückstand l. *Mastix-Labverbb.* darstellen. In Ä. lösen sich diese unter Hinterlassung eines feinflockigen Nd., der in A.-Chlf. glatt l. ist, in A. sich mit Hinterlassung eines flockigen, sehr intensiv labenden Rückstandes löst. Aus der A.-Chlf.-Lsg. entsteht durch 4—5 Vol. Ä. ein großflockiger, stark labender Nd., der offenbar eine Mastix-Labverb. mit wenig Mastix darstellt. Noch mastixärmere Verbb. erhält man durch Waschen des Ätherrückstandes mit A. — Je weniger Mastix die Verb. enthält, desto leichter gibt sie das Lab an W. ab. — Erschöpft man den Labgehalt der an Mastix ärmsten Verb. durch wiederholtes Waschen mit W., so erhält man das Filtrat einer Lablsg., die nach starker Einengung im Vakuum auf Zusatz von 3—4 Vol. A. einen Nd. von sehr starker Labwrkg. gibt. Eine Analogie zwischen dem Verhalten zu Mastix und dem zu Lecithin konnte auch bei Lab konstatiert werden. — Trypsin verhält sich gegen Mastix vom Lab ganz verschieden. Die Verb. Mastix-Trypsin ist in Chlf.-A. nur sehr wenig l.; die Hauptmenge des Trypsins wird durch Chlf.-A. vom Mastix als fester Rückstand abgespalten. (Biochem. Ztschr. **4**. 11—20. 27/4. [10/2.] Berlin. Bakter. u. chem. Lab. des Städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Physiologische Chemie.

Em. Senft, *Über die Myelinformen bildende Substanz in Gingkosamen, sowie über die sogenannten Myelinformen überhaupt.* Als Hauptergebnisse der Arbeit seien folgende hervorgehoben. Nicht nur den Lecithinen u. Cholesterinen allein, sondern auch manchen Fettsäuren selbst kommt das Vermögen zu, unter gewissen Umständen die Myelinformen zu erzeugen, u. zwar kommt diese Fähigkeit neben der Ölsäure

noch anderen SS., wie Leinölsäure, Erucasäure, Caprin- u. Caprylsäure, zu. In den Lecithinen findet man alle diejenigen Stoffe, deren Ggw. zur B. der Myelinformen nötig ist, vereinigt, und das durch irgendwelchen Einfluß gelockerte Cholin ist in diesem Falle als die Ursache der Myelinformenbildung anzusehen. Man kann nicht nur mit starken (10% KOH, 10% NH_3), sondern auch mit ganz schwachen alkal. Lsgg. die Erzeugung von Myelinformen, wenn auch etwas langsamer, erzielen. Selbst eine schwache Lsg. des sauren phosphorsauren Natriums genügt zur Myelinformenbildung. Da die Myelinformen krystalloider Natur sind, so ist anzunehmen, daß ihnen die Eigenschaft zukommt, Membrane passieren zu können. Indem die B. von Myelinformen als ein Prozeß der Verseifung angesehen werden muß, gewinnt diese als Transportbedingung für eine große Anzahl von Stoffen in der Zelle eine Bedeutung. (Bezüglich der weiteren Einzelheiten cf. Original.) (Pharm. Post **40**. 265—71. 7/4; 287—89. 14/4; 304—7. 21/4.; 319—21. 28/4. Vortrag, gehalten in der Sekt. 3 der Österr. Pharm. Ges. in Wien am 9/3.) RONA.

W. Grimmer, *Zur Kenntnis der Wirkung der proteolytischen Enzyme der Nahrungsmittel.* In Weiterführung früherer Unterss. (vgl. SCHEUNERT u. GRIMMER, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 27; C. **1906**. II. 62), in welcher das V. proteolytischer Enzyme im Mais, in Pferdebohnen, Lupinen, Buchweizen und Wicken wie auch deren Wirksamkeit unter den physiologischen Verhältnissen im Magen und Dünndarm der Haussäugetiere entsprechenden Bedingungen festgestellt wurde, untersuchte Vf. die Menge der aus dem Nahrungseiweiß entstehenden Abbauprodd. Zu diesem Zwecke wurden je 100 g der zu untersuchenden Futtermittel, *Pferdebohnen*, *Wicken*, *Gerste*, *Hafer* mit 1000 ccm 0,2% HCl oder W. oder 0,2% Sodalsg. 6, 12 und 24 Stdn. bei 37° belassen u. im Verdauungsgemisch die Menge des gel. N, der Gehalt an koagulablem Eiweiß, an Albumosen, an durch Phosphorwolframsäure fällbaren und nicht fällbaren Substanzen bestimmt. Das in den *Pferdebohnen* enthaltene Enzym ist dem Pepsin ähnlich, indem es bei saurer Rk. die größte Fähigkeit besitzt, Eiweiß zu lösen und abzubauen. Der Art seiner Wrkg. nach gehört es zu den tryptischen Fermenten, da es Nahrungseiweiß weit über die Peptone hinaus zu abiureten Substanzen abbaut. In alkal. und neutraler Rk. findet nur eine geringe Verdauung statt. Das in *Wicken* bei saurer Lsg. wirksame Enzym ist als ein rein peptisches zu betrachten, da es den Abbau des Eiweiß nur bis zu den Albumosen und Peptonen bewirkt. Bei der Autodigestion der Wicken in neutraler und alkal. Lsg. ist hingegen ursprünglich eine größere Menge N in l. Form vorhanden, als nach der Digestion; es treten hier also Verhältnisse ein, die die Umwandlung gel. N in ungel. bewirken. Bei der Digestion des *Hafers* macht sich eine sehr bedeutende enzymatische Wrkg. bemerkbar, die scheinbar unabhängig von der herrschenden Rk. ist. Sowohl bei salzsaurer, wie bei ursprünglich neutraler und alkal. Rk. findet eine mit zunehmender Verdauungszeit wachsende Lsg. von unl. Eiweiß statt. Das in der *Gerste* enthaltene Enzym entfaltet seine größte Tätigkeit bei ursprünglich alkal. Rk., schwächer ist seine Wrkg. bei ursprünglich neutraler, am schwächsten bei salzsaurer Rk. Die im Hafer und in der Gerste enthaltenen proteolytischen Enzyme sind einander sehr ähnlich u. gehören zu den tryptischen Fermenten. (Näheres cf. Original.) Da, wie die Verss. zeigen, unter besonders günstigen Umständen durch die Nahrungsenzyme eine Lsg. und ein Abbau von 40 und mehr % Eiweiß stattfindet (wobei noch die hemmende Wrkg. der angereicherten Verdauungsprodd. berücksichtigt werden muß), so scheint eine ausgiebige Verdauung durch die Nahrungsmittelenzyme allein bei einigen Futtermitteln durchaus nicht ausgeschlossen. (Biochem. Ztschr. **4**. 80—98. 27/4. [2/4.] Dresden. Physiol.-chem. Abt. d. Kgl. Sächs. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

Alfred Fischer, *Wasserstoff- und Hydroxylionen als Keimungsreize.* Gut gereifte Samen, z. B. von *Sagittaria sagittifolia*, keimen in reinem, organismenfreiem W. so gut wie gar nicht, wohl aber in Ggw. der im Teichschlamm enthaltenen Mikroorganismen. Da diese Säuerung bewirken, untersuchte Vf., ob SS. überhaupt zur Keimung anreizen. Er fand, daß SS. und Alkalien dieses Vermögen besitzen, nicht aber neutrale Salze. Es handelt sich also um eine Wrkg. der Wasserstoff- und Hydroxylionen, die durch die Samenhüllen wandern und den Reiz auslösen. Eine einfache Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration verschiedener SS. zur Reizstärke ist nicht vorhanden, da die Anionen mehr oder weniger hemmend wirken. Davon abgesehen, scheint zwischen Dissoziation und Wrkg. Zusammenhang zu herrschen. Mit steigender Temperatur — bis 40° — steigt die Reizwrkg. Nächst den Mineralsäuren erweist sich Oxalsäure und von den Fettsäuren sehr verdünnte Ameisensäure als besonders keimfördernd. Die Hydroxylionen starker Alkalien wirken wie die Wasserstoffionen der starken SS. Das Cu-Ion regt die Keimung an, Sublimat tötet den Samen. Die mit H- und OH-Ionen vorbehandelten Samen keimen nach gründlichem Auswaschen in reinem W. weiter. Auch läßt sich eine erzielte Reizung durch äquivalente Reizung mit dem entgegengesetzten Ion nicht abdämpfen. Zur Unters. gelangten NaCl, KCl, KNO_3, neutrales und saures oxalsaures Kalium, Mono-, Dikaliumphosphat, KOH, NaOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Trichloressigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, H_2S, $CuSO_4$, $HgCl_2$. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 108—22. 23/4. [21/3.].) Löb.

Arthur Meyer und **Ernst Schmidt**, *Die Wanderung der Alkaloide aus dem Pfropfreise in die Unterlage.* Auf drei Zweige einer ausgetriebenen Kartoffelknolle wurden drei Pfropfreise von Datura, Stechapfel, aufgesetzt, die etwa 800 g Kartoffeln bildeten. Die mit einem Teile derselben angestellte chemische und physiologische Prüfung auf mydriatisch wirkende Alkaloide fiel negativ aus, ebenso, wie die Unters. normaler Kartoffeln. Die Frage, ob Hyoscyamin aus dem Pfropfreis in die Unterlage wandert, ist danach einstweilen im negativen Sinne zu beantworten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 131—37. 23/4. [25/3.].) Löb.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente.* 4. Mitteilung. In früheren Mitteilungen ist gezeigt worden (vgl. S. 180. 358), daß Salzsäure Trypsin und Soda Pepsin von den Fibrinflocken ablöst, und daß die Fermente sich in der S., resp. der Soda gel. nachweisen lassen. Weitere Verss. ergeben, daß *Lab* in seinem Verhalten dem des Pepsins entspricht. Auch was die Ablösung der an den Flocken fixierten proteolytischen Wrkg. des Witteschen Lab durch Säuren u. Alkalien anlangt, konnte ein Parallelismus zwischen der Labwrkg. und der Verdauungswirkung aufgefunden werden. Wurden die „Labflocken" nach dem Auswaschen in W. zunächst in HCl, resp. Soda gebracht, dann wiederum kräftig ausgewaschen und in die Gelatine übertragen, so behielten die mit Säure behandelten Flocken ihre peptische Wrkg., die mit Soda behandelten haben sie verloren. — Unterss. über die Wrkg. von Pferdeserum auf die Lab- und Verdauungswrkg. von Labflocken ergaben, daß das Serum beide Wrkgg. des Labpräparates beeinflußt; die antipeptische Wrkg. schien (ein wenig) intensiver zu sein als die Labwirkung. Für die Wirkung des Antifermentes ist in erster Linie ihre absolute Menge entscheidend; erst bei geringer absoluter Menge wird die Konzentration bestimmend: eine stärkere Konzentration ermöglicht auch bei verhältnismäßig geringer Menge noch eine Wrkg., die bei schwacher Konzentration ausbleibt. (Biochem. Ztschr. **4**. 21—24. 27/4. [21/2.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) Rona.

L. Preti, *Über die Existenz und Spezifizität der immunisatorischen Antidiastasen.* Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß das inaktivierte Blutserum die Wrkg. des Pankreatins und Maltins auf die Stärke begünstigt, und daß dasselbe Blutserum die amylolytische Wrkg. der Maltin- und Takadiastase nicht verhindert. Das inaktivierte Blutserum des durch Pankreatin u. Maltin immunisierten Kaninchens hemmt die Wrkg. dieser beiden Fermente auf Stärke nicht und behält die begünstigende Fähigkeit, die es vor der Immunisierung des Kaninchens hatte. Das unwirksame Blutserum der Kaninchen, die bezw. mit Takadiastase- und Maltineinspritzungen behandelt wurden, kann die Fähigkeit, die amylolytische Wrkg. dieser Fermente zu verhindern, erwerben. Die gebildete Antidiastase ist nur für das Ferment, mit dem die Tiere behandelt wurden, spezifisch. (Biochem. Ztschr. **4**. 6—10. 27/4. [15/1.] Pavia. Inst. für spez. Pathol. der Univ.) RONA.

J. A. Mandel und **P. A. Levene**, *Glucothionsäure in Leukocyten.* Um bei dem Nachweis der *Glucothionsäure* in verschiedenen tierischen Organen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 386; C. **1905**. II. 1273) das Bindegewebe als Quelle derselben auszuschließen, wurde von Vff. *Eiter* auf die Ggw. von Glucothionsäure, und zwar mit positivem Erfolg untersucht. (Biochem. Ztschr. **4**. 78—79. 27/4. [20/3.] New-York. Chem. Lab. der New-York Univ. und Bellevue Hospital Medical College und ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Über die Alkoholgärung von Aspergillus niger.* Vf. konnte nachweisen, daß die anaerobe CO_2-Produktion von Aspergillus niger bei Zuckerernährung unbedeutend ist, wenn der genannte Pilz sich in einem Gasmedium befindet. Wird dagegen der Pilz in eine Zuckerlösung total versenkt, so bewirkt er eine Spaltung des gelösten Zuckers unter B. von CO_2 u. C_2H_5OH; dabei entspricht das Verhältnis CO_2 : C_2H_5OH der bekannten Gleichung der Alkoholgärung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 44—50. 25/3. [25/1.] St. Petersburg. Botan. Inst der Univ.) BRAHM.

F. G. Kohl, *Über das Glykogen und einige Erscheinungen bei der Sporulation der Hefe.* Vf. konnte durch seine Unterss. nachweisen, daß das Glykogen nicht ausschließlich als Reservestoff zu betrachten ist, sondern als ein wichtiges Zwischenprod. im Prozeß der Alkoholgärung. Bei sprossenden Hefezellen konnte nachgewiesen werden, daß die Hefezelle, wenn sie mehrere Vakuolen führt, häufig die Glykogenspeicherung nur auf eine oder einige derselben beschränkt, während andere völlig glykogenfrei sind. Die glykogenhaltigen Vakuolen zeigen bei starker Vergrößerung einen ganz fein gekörnten Inhalt, die glykogenfreien einen glasklaren, vollkommen homogenen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 74—85. [25/3.] [18/2.].) BRAHM.

Felix Ehrlich, *Über die Bedingungen der Fuselölbildung.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 461. April 1907. — C. **1907**. I. 1346.) MEISENHEIMER.

F. Rothenbach und **W. Hoffmann**, *Versuche zur Erhöhung der Oxydationswirkung der Essigbakterien durch Zusatz von Eisen- und Mangansalzen.* Nach BUCHNER u. GAUNT (LIEBIGs Ann. **349**. 149; C. **1906**. II. 1513) enthalten die Essigbakterien Eisen; letzteres findet sich neben Mangan in vielen Oxydasen (BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1032. 1355; C. **97**. II. 47. 177), u. vielleicht beruht auf der Ggw. dieser Metalle überhaupt die Oxydationswrkg. Von den Vff. mit verschiedenen Essigbakterien unternommene Verss., durch Zusatz von 0,01—0,1°/₀

Ferro- und Manganosulfat zu der Nährlsgg. die Essigsäurebildung zu steigern, ergaben keine deutlich erkennbare günstige Beeinflussung, auch dann nicht, wenn die Bakterien durch langsam steigende Mengen von Ferrosulfat an diesen Zusatz gewöhnt wurden. (Dtsch. Essigind. **11.** 125—27. 19/4.) Meisenheimer.

R. Greig-Smith, *Die Fixierung von Stickstoff durch knöllchenbildende Bakterien.* Aus den Eigenschaften der knöllchenbildenden Bakterien („Nitragin") scheint hervorzugehen, daß diese an sich nicht zur Aufnahme von N befähigt sind, sondern daß etwas vorhanden sein muß, was den Zellen der Mikroben oder der Pflanze das Aufnahmevermögen erteilt. Denn, nachdem gezeigt war, daß in künstlichen Kulturen eine Fixierung von N nicht nachzuweisen ist, Mazé (Ann. agronomiques **1899.** 557; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **29.** 549; C. **1900.** II. 731) aber, und dessen Resultate bestätigend, Moore u. auch Löhnis (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **14.** 582. 713; **15.** 361. 430; C. **1905.** II. 842; **1906.** I. 954) die Möglichkeit derselben bewiesen hatten, muß angenommen werden, daß bestimmte Bedingungen für die N-Aufnahme gegeben sein müssen. Von großer Bedeutung ist die Schleimbildung (Journ. Soc. Chem. Ind. **23.** 972; C. **1904.** II. 1748) innerhalb der Knöllchen, deren Abhängigkeit von äußeren Umständen festgestellt wird. Alles, was nun die Schleimbildung fördert, erhöht auch die Aufnahmefähigkeit für N u. umgekehrt. Die N-Aufnahme erfolgt nicht, wie bisher angenommen, nur in den sauren Geweben der Knöllchen, sondern besonders in alkal. Medien, so daß sie auch im Ackerboden vor sich gehen kann, wenn nur eine Kohlenstoffquelle vorhanden ist, was auch für andere Bodenbakterien erforderlich ist. Die B. irregulärer bakteroidaler Formen hat keine Beziehung zur N-Aufnahme.

Das Bakterium, am besten nach Frank Rhizobium leguminosarum zu bezeichnen, ist kein Parasit, sondern es besteht echte Symbiose zwischen ihm und der Pflanze, welche die N-haltigen Bestandteile u. die Kohlehydrate (Furfuroide) des Schleimes benutzt, um Nucleoproteide aufzubauen. So ist denn die Knöllchenbildung ebenfalls keine Folge eines parasitären Reizes, sondern erklärt sich aus der besseren Ernährung der Zellen an den Stellen der Nährstofferzeugung. Die Gastpflanze vermag auf die Mikroben einen bestimmenden Einfluß in Betreff der Natur des zu erzeugenden Gummis auszuüben. — Die meisten Rassen dieser Mikroben sind basophil, nur die auf Robinia pseudacacia vorkommende ist acidophil; da nun die Bakterien besonders in den sauren Geweben der Wurzelhaare zu arbeiten haben, wäre vielleicht die acidophile Rasse für die Herst. von Nitragin zu bevorzugen. Da die obwaltenden Verhältnisse aber noch nicht geklärt sind, ist wohl zu einem universellen Nitragin aus einem Gemisch von Rassen zu raten. Diese müssen vor allem Schleimbildungsvermögen besitzen, weshalb ihnen eine Kohlenstoffquelle in Gestalt von Kohlehydraten u. verwandten Stoffen, nicht aber Molken, darzubieten ist, zu welcher etwas N-haltiges Material zu geben ist: Asparagin und Nitrate sind das Beste, Peptone u. Harnstoff sind gut, während Ammoniumsalze nur brauchbar sind, wenn organische SS. anwesend sind. Dieser Zusatz ist nicht unbedingt nötig, wohl aber sehr fördernd. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26.** 304—6. 15/4. 1907. [14/11.* 1906.].) Franz.

Mineralogische und geologische Chemie.

T. Wada, *Analysen japanischer Mineralien. Granat*, und zwar 1. Mangantongranat von Jamano aus Pegmatit, 2. Eisentongranat, porphyrisch aus Glimmerandesit von Anamushi. — 3. *Plagioklas*, mit Glimmer auf Orthoklas von Tanokamiyama. — 4. *Muscovit*, ebendaher. — *Harrisit* der Osaruzawa-Grube bestand aus 20,66 S, 77,57 Cu, 0,51 Fe und 0,37 Gangart (Shimizu Analytiker).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO*	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	36,39	23,05	—	24,77	14,21	1,57	0,67	—	—	—	100,66
2.	36,74	20,71	—	34,91	1,67	2,11	3,27	—	—	—	99,41
3.	67,34	20,64	0,83	—	Sp.	0,42	0,36	1,51	8,21	0,97	100,28
4.	44,23	31,95	6,55	—	0,11	—	0,34	9,84	0,11	6,36	99,49.

(Beitr. z. Mineralogie v. Japan **1906**. 53—55; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 218. 6/4. Ref. BAUER.) HAZARD.

Richard Canaval, *Über zwei Magnesitvorkommen in Kärnten.* Der Magnesit findet sich tiefer als die Fe-haltigen Späte in den mit Glimmerschiefer verbundenen Kalken. Er wurde nördlich von dem Gehöft Treitler abgebaut. Die großspätigen, weißen, an der Luft gelb werdenden MM. haben Härte 4—5, D. 2,9, geben in reiner Varietät 4,18 $FeCO_3$, 89,13 $MgCO_3$ und Spur $CaCO_3$, in unreinerer Probe 69,87 $MgCO_3$, neben $FeCO_3$, $CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2. Beim Lösen bleibt ein Rückstand von Quarz, Glimmer, Graphit und Rutil, der benachbarte Glimmerschiefer besteht aus Biotit, Quarz, Albit, Turmalin und Erz. Das Magnesitvorkommen wird durch Umwandlung aus Kalkstein erklärt, mit der Epigenese ist, wie gezeigt wird, das Auftreten von Ankerit, Spateisenstein, Magnesit, Quarz und wohl auch Sulfiden vereinbar. — Die Magnesite des Carbons der Stangalp im nördlichen Kärnten sind jünger, den unteren und oberen Schiefern sind Dolomitbänke eingelagert, die lokal in Spateisensteine übergehen, in denen $MgCO_3$ zum Teil völlig herrscht. Eine Probe ergab nach SCHÖFFEL 3,54 SiO_2, 0,29 Al_2O_3, 12,47 $FeCO_3$, Spur $MnCO_3$, 3,82 $CaCO_3$, 79,88 $MgCO_3$. Auch die Eisenerze dieser Schichtengruppe sind reich an $MgCO_3$, eine Probe enthielt davon 43,19%. Die B. dieser Fe-haltigen Mineralien soll mit dem Dolomitisierungsprozeß in inniger Beziehung stehen. (Carinthia **2**. 9 SS. 1904; N. Jahrb. f. Mineral **1907**. I. 200—1. 6/4. Ref. BAUER.) HAZARD.

M. Belowsky, *Beiträge zur Petrographie des westlichen Nord-Grönlands.* Unter den beschriebenen Orthogneisen ist ein als *Astochit-(Eisenrichterit-)Gneis* bezeichnetes Gestein bemerkenswert. Dasselbe besteht aus Feldspat (Albitoligoklas und Kryptoperthit) und einer blauen bis blaugrauen Hornblende, welche sich um die Feldspate als Flaserkerne herumlegt und mit ihren Spitzen in sie hineinragt. Die Eigenschaften der Hornblendenadeln stimmen mit denen des Astochits Sjögrens (von diesem später als Natronrichterit bezeichnet) überein, doch ist das Mn durch Fe ersetzt (daher Eisenrichterit) und spielt Fe_2O_3 eine erhebliche Rolle. Der Astochitgneis stellt sich als dynamometamorph umgewandeltes Alkalitiefengestein dar. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. **57**. 15—90; N. Jahrb. f. Mineral **1907**. I. 244—50. 6/4. Ref. MILCH.) HAZARD.

E. S. Bastin, *Über gebrannte Tone und natürliche Schlacken in Ost-Wyoming.* Auf einer Fläche von über 100000 engl. Meilen sind söhlige oder wenig geneigte Schichten von Ton und Sand mit gelegentlichen 1—2, selten 3—10 Fuß mächtigen Lagen von Holzkohle teils durch Menschenhand, teils auf natürlichem Wege unter Verbreitung von SO_2-Dämpfen in Brand geraten. Die dadurch entstandenen schlackigen, gefritteten MM. (Porzellanjaspis), die oft aderförmig den unveränderten Ton durchsetzen, lassen u. Mk. *Cordierit*, z. T. in regelmäßigen Drillingen u. polysynthetischen Viellingen, Magnetit, Hämatit, Oligoklas und stark pleochroitischen Pyroxen erkennen. (Journal of Geology **13**. 408—12; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 244. 6/4. Ref. JOHNSEN). HAZARD.

W. v. Knebel, *Basaltmaare im Taunus.* In der Nähe des Basaltes von Naurod

kommt *Nauroditschiefer* vor. Naurodit ist eine neue, blaue Hornblende, die sich vom Glaukophan durch höhere Auslöschungsschiefe, vom Crossit, Riebeckit und Arfvedsonit ebendadurch, sowie durch abweichenden Pleochroismus unterscheidet. Der Nauroditschiefer ist als Kontaktgestein aufzufassen. (Sitzungsber. phys.-med. Soz. Erlangen. **35**. 213—30; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 228—29. 6/4. Ref. WILCKENS.) HAZARD.

Analytische Chemie.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Untersuchung einiger neuer Ureometer*. Vf. bespricht das Ureometer von M. GARCIA, welches dem LUNGEschen Nitrometer ähnelt, nur komplizierter und mit sehr vielen Fehlern behaftet ist. Ferner eine Modifikation obigen Apparates und ein als POZZI-ESCOTsches Ureometer bezeichnetes Nitrometer, welches von sämtlichen Mängeln, die der GARCIAschen Konstruktion anhaften, befreit ist. (Ann Chim. analyt. appl. **12**. 135—38. 15/4. Lima. Escuéla nacional de agricultura y vétérinaria. Chem. u. mikrobiol. Lab.) BRAHM.

V. Vetere, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein*. Vf. wendet sich gegen die von den italienischen Versuchsstationen und Laboratorien angenommenen offiziellen Methoden zur Analyse von Trauben, Mosten, Weinen etc., insoweit sie die Best. des freien Schwefligsäureanhydrids betreffen; denn nach der daselbst angegebenen Vorschrift wird nicht nur das freie Anhydrid, sondern auch das an Aldehyde gebundene mitbestimmt. An die Stelle der offiziellen Methode wird man daher das von RIPPER angegebene Verf. zur Best. des freien Schwefligsäureanhydrids setzen müssen und bei Rotweinen vielleicht ganz auf eine solche Best. verzichten. — Vielfach ist statt der RIPPERschen Methode zur Best. des Gesamtschwefligsäureanhydrids das gewichtsanalytische Verf. von HAAS empfohlen worden, das natürlich weit umständlicher ist. Statt dessen hat Vf. die RIPPERsche Methode in folgender Weise umgeändert: Eine 500 ccm-Flasche trägt einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, durch dessen eine Öffnung ein VARRENTRAPPsches Kugelrohr geht. In die Flasche gießt man 100 ccm W., 5 ccm HCl, D. 1,1, und 10 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. Darauf setzt man durch eine Bürette 20 ccm einer wss. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (3,874 g im l) hinzu, wodurch genau 0,2 g Jod frei gemacht werden. In das Kugelrohr bringt man 5 ccm der titrierten Hyposulfitlsg. mit W., verbindet die Flasche mit dem Kühler, vertreibt die Luft aus dem App. mit Kohlensäure, läßt dann die Weinprobe und sodann 5 ccm sirupöser Phosphorsäure in den Destillationskolben fallen, destilliert etwa die Hälfte ab u. titriert nach dem Spülen der im Kugelrohr enthaltenen Hyposulfitlsg. und der an dem Kühler haftenden Teile mit W. in die Flasche das überschüssige Jod. In solcher Weise wird ein Verlust an Jod vermieden, und die nach dieser modifizierten Methode erhaltenen Werte stimmten vollkommen mit denen nach dem gewichtsanalytischen Verf. von HAAS überein. (Giorn. Farm. Chim. **56**. 145—55. 15/4. 1907. [Dez. 1906.] Neapel.) ROTH-Cöthen.

Fernand Repiton, *Bestimmung des Chlors im Harn. Experimentelle Beobachtungen*. Vf. teilt einige Beobachtungen über die Chlorbestimmung im Harn mit, da das Glühen mit einem beträchtlichen Verlust von Chlor verbunden ist. Zur Ausführung des Verf. von CHARPENTIER empfiehlt Vf. die Anwendung von überschüsser HNO_3. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 139. 15/4.) BRAHM.

Paul Lehnkering, *Vorschläge zu einer Normalhandelsmethode für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen*. KINDER (S. 1459) hat die Vorschriften des Vf. nicht beachtet, welcher die Notwendigkeit der Wartezeit nach Zusatz von $HgCl_2$

nicht bestritten hat. Die Verlängerung der Zeit auf 5 Min. ist unbedenklich, wenn durch Zusatz von etwas Soda zur Erzlsg. eine Oxydation verhindert wird. — Die Einwendungen gegen den Gebrauch eines Silbertiegels beim Aufschließen der Erze sind unbegründet, da das Aufschließungsgemisch wesentlich niedriger schm., als Kinder annimmt. (Stahl u. Eisen **27**. 601. 24/4. [9/3.] Duisburg.) Franz.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Kann das Reagens Vanillin-Salzsäure zur Feststellung der löslichen Fermente dienen?* Vf. konnte durch Verss. feststellen, daß Vanillinsalzsäure, welche von M. Vincent als Reagens für lösliche Fermente empfohlen wurde, hierzu nicht geeignet ist. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 141—42. 15/4. Lima. Escuelia nacional de agricultura y veterinaria. Chem. Lab.) Brahm.

A. Goske, *Bestimmung der Reichert-Meißlschen und der Polenskeschen Zahl.* Bei Benutzung der in der Mitte mit Asbest belegten Drahtnetze zum Erhitzen der Kolben bei Best. der RMZ. u. der „Neuen Butterzahl" werden oft die Seitenwände des Kolbens zu stark erhitzt, besonders wenn man noch mit einer zweiten Flamme arbeiten muß, um die Zeit von 19—21 Min. einzuhalten, und es destillieren häufig eine Menge Fettsäuren mit über, welche im Kühler erstarren und eine bedeutende Erhöhung der „Neuen Butterzahl" ergeben. Vf. führt deshalb die Dest. mit sehr gutem Resultat im Jenenser Kölbchen auf offener Flamme aus, welche leicht so einzuregulieren ist, daß die Dest. in 20 Min. beendet ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 491—92. 15/4. Mülheim a. d. Ruhr. Chem. Lab. der Stadt.) Dittrich.

Fred W. Babington, *Holzgeist in Aceton* läßt sich quantitativ bestimmen, wenn man ihn in seinen leicht flüchtigen Borsäureester überführt u. diesen, nachdem man ihn in eine Vorlage mit Glycerin u. W. destilliert hat, mit $^1/_2$-n. NaOH und Phenolphthalein titriert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 243—44. 30/3. [7/2.*] Toronto.) Leimbach.

Joseph L. Turner und **Charles E. Vanderkleed**, *Die Bestimmung von Acetanilid und Phenacetin in pharmazeutischen Präparaten.* Das Präparat wird mit Chlf. extrahiert. Der Extrakt wird mit alkoh.-wss. NaOH zum Sd. erhitzt, um das *Acetanilid* (oder *Phenacetin*) zu verseifen. Der A. wird auf dem Wasserbad verdampft, der wss. Rückstand, in dem sich das gebildete Na-Acetat befindet, zur Entfernung des abgespaltenen Anilins mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Ausschüttlung aber wird wieder mit W. ausgewaschen, um Verluste an Acetat zu vermeiden. Die Lsgg. mit dem Na-Acetat werden dann mit 85%ig. Phosphorsäure angesäuert und der Wasserdampfdest. unterworfen. Die im Destillat enthaltene Essigsäure wird mit n. NaOH und Phenolphthalein als Indicator titriert. 1 ccm n. NaOH entspricht 0,13409 g Acetanilid und 0,17779 g Phenacetin. Die Methode, die an sich nicht neu ist und nur vom Vf. auf die Best. von Acetanilid und Phenacetin angewandt wurde, gab bei mehreren Präparaten von kompliziertester Zus. zufriedenstellende Resultate. (Amer. Journ. Pharm. **79**. 151—56. April. Research Lab. of the H. K. Mulford Co.) Leimbach.

E. Bertarelli, *Verfälschung von Mehlen mit Steinnuß.* In neuerer Zeit werden zu Mehlfälschungen auch die Abfälle der zur Knopffabrikation benutzten Steinnuß, einer Phytelephasart verwendet. Auf mikroskopischem Wege lassen sich Steinnußzusätze besonders nach $^1/_2$-stdg. Behandeln des Mehles in der Kälte mit 3%ig. Sodalsg. erkennen, welche nur Mehl auflöst, das Steinnußmehl aber zurückläßt, dies kann dann an seinen charakteristischen Formen u. Mk. erkannt werden. Auf chemischem Wege benutzt man besonders die Phloroglucinrk.; man breitet das

Mehl zu einer dünnen Schicht aus, benetzt es mit Phloroglucin, dann mit Salzsäure und erwärmt vorsichtig, dadurch färben sich die Steinnußfragmente, im ersten Augenblicke wenigstens, charakteristisch orange. Ferner zeigt das Gewebe der Steinnuß größtenteils die Celluloserk. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 484—87. 15/4. Turin. Hyg. Inst. der K. Univ.) DITTRICH.

E. A. Mann und **C. E. Stacey**, *Die Anwendung der chemischen Analyse zur Untersuchung von Handelsspirituosen.* (Vgl. TOLMAN, TRESCOT, S. 192.) Der *Alkoholgehalt* wird aus D. nach HEHNERs Tafeln ermittelt. Die *Gesamtsäure* wird durch Titration von 25 ccm einer Probe mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ bestimmt; eine Störung der Endrk. des Phenolphthaleins durch Färbung der Probe kann durch Verdünnung verhindert werden. Zur Best. der *flüchtigen Säuren* werden 25 ccm aus birnenförmigen Gefäßen (Scheideflaschen mit abgekürzten Hälsen) fast völlig abdestilliert; nach Zusatz von 25 ccm W. wird noch einmal destilliert, was gewöhnlich ausreichend ist. Das Destillat wird mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ titriert und der Verbrauch auf Essigsäure berechnet. Die Differenz der beiden Säurewerte gibt die *fixen Säuren*, deren Best. bei der oft starken Färbung des Destillationsrückstandes nicht direkt auszuführen ist. *Aldehyde, Furfurol und Ester* wurden nach VASEY (The Analysis of Potable Spirits) bestimmt (vgl. SCHIDROWITZ. KAYE, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 585; C. **1905**. II. 691). Der zur Herst. der Vergleichslsg. für die colorimetrische Best. der Aldehyde (HEWITT, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**. 96; C. **1902**. I. 605) erforderliche aldehydfreie A. wird durch sorgfältige Fraktionierung von absol. A. mit darauffolgender Dest. mit je 10 g Anilinacetat (HEWITTs Reagens) per 1 l gewonnen. Aldehydammoniak (VASEY) kann wegen der zu geringen Empfindlichkeit nicht zur Bereitung der Vergleichslsg. benutzt werden; es ist möglichst reiner Aldehyd zu verwenden. *Best. der höheren Alkohole* (S. 761). *Färbende Stoffe* werden mit Ä. extrahiert, da die Walkerdeprobe unzuverlässig ist (vgl. DUBOIS, S. 996). In der äth. Lsg. wird Tannin durch $FeCl_3$ nachgewiesen. — Im Original wird eine große Zahl von Analysen mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 287—89. 15/4. 1907. [3/11.* 1906.].) FRANZ.

A. Gawalowski, *Beitrag zur Harnanalyse.* o-Phenolsulfosäure u. deren Salze, wie auch p-Phenolsulfosäure und p-Aseptolate verhindern mehr oder weniger gänzlich die Reduktion alkal. Kupferlsgg. durch Harnzucker. (Pharm. Post **40**. 289. 14/4.) RONA.

Hilding Lavesson, *Beiträge zur Bestimmung der reduzierenden Stoffe im normalen Harn.* Durch BANGs Methode (S. 375) wird die totale Reduktion des Harnes bequem bestimmt, indem man 10 ccm zur Titrierflüssigkeit setzt, 3 Minuten kocht und bis farblos in der abgekühlten Flüssigkeit mit Hydroxylamin titriert. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde bestimmt: die totale Reduktion 1. vor, 2. nach der Gärung, 3. die Harnsäure (nach HOPKINS-FOLIN), 4. das Kreatinin (nach FOLIN). 1—2 gibt die Menge des Traubenzuckers an, 1—(2 + 3 + 4) entspricht der unbekannten Restreduktion, die von Isomaltose, Dextrin, Glucuronsäure und unbekannten Verbindungen herstammt. (Nach Bestst. von BANG, Berl. klin. Wchschr. **1907**. Nr. 8, reduzieren 7 Tle. Kreatinin wie 4,8 Tle. Traubenzucker, 10 Tle. Harnsäure wie 3,47 Tle. Zucker.) Untersucht wurde die 24-stdge. Harnmenge von n. Individuen. Was zunächst die totale Reduktion anlangt, so entsprechen ihr die Durchschnittswerte von Männern 0,238 %, von Frauen 0,211 %, von Kindern 0,194 % Dextrose. In den einzelnen Verss. differieren dagegen die Werte sehr bedeutend, bei Männern von 0,161—0,437 %, bei Frauen von 0,11—0,40 %, bei Kindern von 0,115—0,298 %. Die Reduktionswerte entsprechen im allgemeinen der D.

des Harnes: Harne, die hohe D. besitzen, zeigen auch eine große Reduktion u. umgekehrt. Aus der totalen Reduktion kann man im n. Harn nicht auf die Quantität des Traubenzuckers schließen, vielmehr muß letztere durch Best. der totalen Reduktion vor und nach der Vergärung ermittelt werden. Nach den Verss. bewegt sich die physiologische Zuckerausscheidung bei Männern zwischen den Grenzwerten 0,023 u. 0,083% (in einem Falle war kein Zucker vorhanden), bei Frauen zwischen 0,01 u. 0,05%, bei Kindern zwischen 0,01 und 0,065%; die durchschnittlichen Werte sind resp. 0,041, 0,031 und 0,040%. In keinem der untersuchten 60 Fällen ist ein Zuckergehalt von 0,1% gefunden. — Aus dem qualitativen Nachweis von reduzierenden Substanzen im Harn auf eine pathologische Zuckerausscheidung zu schließen, ist ganz unerlaubt. — Der Traubenzucker macht (bei Männern) durchschnittlich 17,8% (von 8,4—31,0%) der reduzierenden Substanzen aus, das Kreatinin hingegen bewirkt durchschnittlich eine Reduktion von 26,3% (von 14—34%), die Harnsäure nur 7,8% (von 5—12,6%). Nicht weniger als 50% (37,4—67,4%) bestehen aus mehr oder weniger unbekannten Stoffen. — Was die totale Ausscheidung des Traubenzuckers anlangt, so wurde diese bei Männern zu 0,546 g pro die, bei Frauen 0,317 g, bei Kindern 0,262 g gefunden. Bezüglich der physiologischen Kreatininausscheidung wurde bei Männern durchschnittlich pro die 1,172 g (1,93—0,607 g), bei Frauen 0,724 g (0,455—1,060 g), bei Kindern 0,332 g (0,107—0,825 g gefunden. Von der Harnsäure wurde pro die durchschnittlich ausgeschieden bei Männern 0,680 g, bei Frauen 0,502 g, bei Kindern 0,359 g. (Biochem. Ztschr. 4. 40—53. 27/4. [27/2.] Lund. Mediz.-chem. Lab. der Univ.) Rona.

Bernardino Peroni, *Beitrag zum Studium des Emetins in analytischer Hinsicht.* Vf. hat zunächst die für das Emetin angegebenen Rkk. näher geprüft und etwas andere Empfindlichkeitsgrenzen als frühere Autoren gefunden. Von den spezifischen Rkk. wurde besonders die von Mandelin, Erdmann, Welcome, Andrews und Pander geprüft. Als neu gibt Vf. folgende Rkk. an: 1. Der Verdampfungsrückstand einer Emetinlsg. färbt sich mit wenigen Tropfen einer schwefelsauren $KMnO_4$-Lsg. violett. — 2. Mit einer schwefelsauren Lsg. von Jodsäure entsteht eine Rotfärbung, die in Violett übergeht u. langsam verschwindet. — 3. Die geringste Menge Emetin gibt in einem Tropfen schwefelsaurer Na_2O_2-Lsg. eine gelbgrüne Färbung. — 4. Mit s. Diphenylcarbazid wird eine äußerst empfindliche beständige Rosafärbung erhalten. — 5. Geringe Mengen von Emetin liefern mit etwas H_2SO_4 u. einem $AgNO_3$-Kryställchen eine grüne, in Braun übergehende Färbung, die schließlich rot wird. — 6. Mit etwas Wolframsäure bildet Emetin nach Zusatz von etwas H_2SO_4 eine Dunkelgrünfärbung, die beim Schütteln mit überschüssiger Wolframsäure eine dichte, blaue M. entstehen läßt. — 7. Mit seleniger S. — und ähnlich mit Selensäure — gibt Emetin bei Ggw. konz. H_2SO_4 eine Grünfärbung, die durch W. violett und dann rosa wird. — Zur Extraktion des Emetins aus der Ipecacuanha werden nach Vf. 0,5 g derselben mit etwa der Hälfte ihres Gewichts Kalk und mit W. zu einem Teig verrieben, etwas getrocknet, gepulvert und dann wiederholt mit Chlf. extrahiert. Aus der Chlf.-Lsg. gewinnt man das Alkaloid mittels mit Essigsäure angesäuertem W. Eine Chlf.-Lsg. von Emetin darf man nach Vf. nicht zur Trockne verdampfen, weil das Emetin als starke, energische Base Chlf. in Formiat verwandelt und durch die B. von Ameisensäure selbst unter Braunfärbung reduziert wird. Aber alle anderen Solvenzien besitzen nicht die Lösungskraft des Chlf., selbst CS_2 vermag nur $^1/_2$ soviel zu extrahieren, wie Chlf. Zur Entfärbung der essigsauren Lsg. des Emetins benutzt Vf. eine neutrale Bleiacetatlsg., entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit H_2S, filtriert von neuem etc., da Tierkohle bekanntlich leicht größere Mengen von Alkaloiden zurückhält. Der Gehalt der Ipecacuanha an Emetin betrug nach den Unterss. von Vf. etwa 1%. (Boll.

Chim. Farm. 46. 273—80. April 1907. [1906.] Bologna. Chem.-pharm. u. toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

William Macadie, *Die qualitative Analyse photographischer Entwickler.* Vf. bespricht in systematischer Folge die wichtigsten Rkk. der verschiedenen photographischen Entwickler. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 207—9. 23/2. 429—30. 6/4.) LEIMBACH.

Technische Chemie.

R. Gans, *Verbesserung von Trinkwasser und Gebrauchswasser für häusliche und gewerbliche Zwecke durch Aluminatsilicate oder künstliche Zeolithe.* Die Aluminatsilicate sind nach den Unterss. des Vfs. (Jahrb. d. K. Geolog. Landesanst. u. Bergakad. Berlin 1906. 63; vgl. auch S. 852) befähigt, bei Berührung mit Salzlsgg. die in diesen Salzen gebundenen Basen aufzunehmen u. dafür die in ihnen enthaltenen Basen in Gestalt von Alkalien und alkal. Erden in Lsg. gehen zu lassen. Diese Eigenschaft läßt sie geeignet erscheinen, ein natürliches Fluß-, Quell- oder Grundwasser nach einer bestimmten Richtung hin zu verbessern. Die Aluminatsilicate erlangen für diesen Zweck um so höhere Bedeutung, als Vf. angibt, daß dieselben ihre Basen nur gegen Eisen, Mangan, Blei, Silber, scheinbar überhaupt gegen alle Metalle auszutauschen vermögen, und daß sie auch diese Metalle beim Waschen mit Lsgg. von Alkalien und alkal. Erden wieder austauschen und in Lsg. gehen lassen. Es können zur Wasserverbesserung nur solche Aluminatsilicate verwendet werden, welche dem Hindurchfiltrieren von größeren Wassermengen geringen Widerstand entgegensetzen. Hierzu eignen sich aber nur die Silicate, die durch Zusammenschmelzen von Tonerdesilicaten mit Alkalicarbonaten und Zusatz von so viel Quarz gewonnen werden, daß alles Alkalicarbonat zers. wird. Es resultieren dabei beim Ausziehen mit W. Prodd. von blätteriger oder körniger Natur, welche bei hoher austauschender Kraft dem Durchfiltrieren von W. keine Schwierigkeiten entgegenstellen.

Das Aluminiumsilicatfilter nimmt das im W. vorhandene Eisen in seiner Oxydulform auf, wofür der Kalk oder das Natron des Silicats in Lsg. geht, und läßt es als Oxydul beim Waschen mit Salzlsgg. von Alkalien oder alkal. Erden wieder in Lsg. gehen. Ebenso gelingt es, auf diesem Wege die Härte eines W. beliebig herabzusetzen und für die Kesselspeisung brauchbar zu machen, da die Kesselsteinbildner zurückgehalten werden.

Je höher der Na-Gehalt der Aluminatsilicate ist, desto größer ist die austauschende Kraft derselben. Die natürlichen krystallinischen Zeolithe enthalten auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. Na_2O (bzw. K_2O, CaO, MgO oder BaO), aber eine verschieden große Menge SiO_2, entweder 3, 4 oder 6 Mol. Je geringer der SiO_2-Gehalt, desto höher kann der Na_2O-Gehalt im Zeolith sein. Die %ig. Zus. des vom Vf. hergestellten Aluminatsilicats ist folgende: SiO_2 34,0, Al_2O_3 25,0, Na_2O 14,75 und H_2O 25,4%. Auf 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. Na_2O kommen 2,3 Mol. SiO_2. Das Na_2O muß vollkommen an Al_2O_3 gebunden sein; nur dann gibt das Präparat kein freies Alkali an W. ab und bildet keine kolloidalen Lsgg. Ein solches Silicat läßt sich bei täglicher Erneuerung des Waschwassers binnen wenigen Tagen derart reinigen, daß das Waschwasser absol. neutral reagiert. 1 kg obigen Silicats mit 14,75% Na_2O würde imstande sein, rund 500 l eines W. von 20 deutschen Härtegraden von CaO u. MgO zu befreien, wenn man annimmt, daß nur $^3/_4$ seines Gehaltes an Na_2O (= 11,06% Na_2O) bei der Filtration ausgetauscht werden. Da aber das Silicat immer wieder durch Waschen mit NaCl-Lsg. regeneriert werden kann, so stellt sich die Leistungsfähigkeit noch höher.

Durch das Aluminatsilicat läßt sich auch Mangan aus dem W. entfernen (vgl. nachstehendes Referat), ebenso aus einer Lsg. die darin enthaltenen unerwünschten SS. und Salze (cf. S. 852). Die Entfernung von Sulfaten z. B. geschieht durch ein Bariumaluminatsilicat, diejenige von Chloriden durch Silberaluminatsilicat usf.

Zur Entziehung von Gips aus einem W., dessen Härte hauptsächlich durch den CaO des $CaSO_4$ bedingt ist, läßt Vf. das W. nacheinander ein Strontium- und ein Calciumaluminatfilter passieren. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 103—14. Berlin. Lab. f. Bodenkunde d. K. Geol. Landesanst. u. Bergakad.) PROSKAUER.

R. Gans, *Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilicate* (vgl. auch vorstehendes Ref.). In dieser Mitteilung bespricht Vf. zunächst ausführlicher die *Herstellungsweisen der Aluminatsilicate*. Wenn man SiO_2, Al_2O_3 u. Na_2O im Verhältnis von $4\,SiO_2 : 1\,Al_2O_3 : 1\,Na_2O$ in verschiedener Bindung aufeinander einwirken läßt, so erhält man ein Tonerdedoppelsilicat; dies erreicht man z. B. durch Eindampfen einer Lsg. von Wasserglas mit $Al_2(OH)_6$ im obigen Verhältnis. Das erhaltene Endprod. ist von zäher, harter Beschaffenheit und taucht seine Basen binnen kurzer Zeit nur in geringem Grade aus. Dampft man aber Natriumaluminat mit Kieselsäurehydrat im obigen Verhältnis ein, so ist das so gewonnene Aluminatsilicat von lockerer, voluminöser Beschaffenheit und tauscht binnen kurzer Zeit seine Basen fast vollständig aus. Je nachdem man also das Na_2O vorher an SiO_2 oder an Al_2O_3 bindet, gewinnt man zwei physikalisch und chemisch völlig verschiedene Körper zeolithischer Art, die aus gleichen Gewichtsteilen SiO_2, Al_2O_3 u. Na_2O bestehen. Glüht man die stark austauschenden Aluminatsilicate mit CaO, so werden sie zerstört. RÜMPLERs Zementmischungen können daher nicht aus Aluminatsilicaten bestehen.

Die austauschende Kraft des nach der Vorschrift im vorstehenden Referat dargestellten Präparates übertrifft die der natürlichen krystallisierten Zeolithe, sie verhält sich zu der des Chabasits, bei welchem Zeolith Vf. den höchsten Gehalt an Aluminatsilicaten fand, wie 97 : 69. Bei den Aluminatsilicaten wird im Gegensatz zu den Silicaten von HARM besonders auf einen hohen Gehalt an Al_2O_3 Gewicht gelegt, weil darin auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. CaO oder Na_2O etc. enthalten ist. Je höher aber der Gehalt an CaO oder Na_2O ist, desto größer ist die austauschende Kraft der Silicate. Die erhaltenen Silicate entsprachen teils der Formel $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O + 8\,H_2O$, teils $3\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O + 5\,H_2O$ und ungefähr der Formel $2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O + 6\,H_2O$. Der Gehalt an Al_2O_3 ist also bestimmend für den Gehalt an Na_2O oder CaO etc. Dieser Umstand läßt eine andere Deutung der Bindung der Alkalien oder alk. Erde als an die Tonerde nicht zu.

Die Reinigung eines Mn-haltigen W., welches, wie das Breslauer Grundwasser, noch erhebliche Mengen von freier H_2SO_4 u. Eisensalzen enthält, denkt Vf. sich in der Weise, daß zuerst das Eisenoxydul durch Rieselung oxydiert wird, nachdem das Wasser vorher durch Vermischen mit fein verteilten Calciumcarbonaten seiner saueren Rk. beraubt worden ist. Der Eisenschlamm wird abfiltriert. Das eisenfreie, aber noch manganhaltige W. wird nun durch Calciumaluminatsilicat filtriert, wobei das Mangan zurückgehalten wird, ohne daß eine Schädigung im Geschmacke des W. eintritt. Bei Annahme einer 6—10jährigen Haltbarkeit der Aluminatsilicate stellen sich die Unkosten für die letzteren bei 20000 cbm täglichen Wasserbedarfs auf jährlich 10—20000 Mark, also pro cbm 0,14—0,28 Pfennig. Die Filtration kann bei einer Stärke der Silicatschicht von etwa 15 cm u. einer stündlichen Geschwindigkeit von etwa 1000 mm vorgenommen werden. Das Verf. hat Vf. bisher nur in kleinem Maßstabe ausführen können. (Chem.-Ztg. **31**. 355—56. 6/4. Berlin. Lab. f. Bodenkunde d. K. geol. Landesanst.) PROSKAUER.

Schury und **Bujard**, *Der Torfbreiklärversuch der Stadt Stuttgart in der Kohlebreikläranlage zu Tegel bei Berlin.* Im Anschluß an ihre Verss. in einer biologischen Kläranlage (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **5.** 1; C. **1905.** I. 1193) berichten Vff. über die Ergebnisse der Abwasserklärung mit Torf statt der Braunkohle als Klärmittel (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16.** Suppl.-Heft 157; C. **99.** I. 138). Oberschwäbischer Torf eignet sich für diese Zwecke. Bei den Tegeler Kanalwässern waren pro cbm 2,5—3 kg Torf und 250 bis 300 g Chemikalien (Tonerdesulfat und Ferrisulfat) erforderlich. Das Tegeler Abwasser enthält etwas mehr gel. organische und fäulnisfähige Stoffe als das Abwasser der Stuttgarter Versuchskläranlage und also auch mehr als das Stuttgarter Abwasser selbst künftig nach Einführung des Schwemmsystems. Man wird daher annehmen können, daß es gelingt, das Stuttgarter Abwasser mit 2,5 kg Torf und 250 g Chemikalien pro cbm zu klären. Aus 1 cbm Abwasser resultierten 27,2 l flüssiger, bezw. 3,75 l gepreßter Schlamm. Die durchschnittliche Abnahme der suspendierten Stoffe hat 93%, diejenige der gel. Stoffe 65% und die Verminderung des $KMnO_4$-Verbrauches 73—80% betragen. In dieser Beziehung ist die Wrkg. dieselbe wie bei der Stuttgarter Versuchskläranlage nach doppelter Filtration. Die Abflüsse zeigten aber keine so großen Schwankungen in ihrer Beschaffenheit wie die biologisch gereinigten der Versuchskläranlage.

Die Schlammrückstände aus dem Torfbreiverf. lassen sich pressen. Nach einigem Trocknen an der Luft kann der Torfbreiklärschlamm verbrannt werden, ohne daß noch anderes Brennmaterial zugesetzt werden muß. Das Unschädlichmachen der Klärrückstände bereitet also keine Schwierigkeiten, was als ein Hauptvorzug beim Kohle-, bezw. Torfbreiverf. zu verzeichnen ist.

Da, wo die Ausführung eines weitgehenden Klärverf. für die städtischen Abwässer nötig ist, u. kein ausgedehnter Platz in genügender, aber nicht zu großer Entfernung vom bebauten Stadtgebiet für die Erbauung einer Kläranlage zur Verfügung steht, bietet das Kohlebreiverf. verschiedene Vorteile. Es beansprucht wenig Grundfläche und belästigt nicht die Umgebung, weil von einer Schlammplage nicht gesprochen werden kann. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8.** 115—45. Stuttgart.) PROSKAUER.

K. Reichle u. **K. Dost**, *Über Schlammverwertung durch Vergasung, insbesondere beim Rothe-Degenerschen Kohlebreiverfahren.* Die Verss. wurden in der Kläranlage in Oberschöneweide bei Berlin angestellt. Vor und während der Verss. herrschten ungünstige Verhältnisse, weil der Betrieb nicht durchgehends ein u. und in dem einen betriebsfähigen Klärturm zur Zeit des größten Schmutzwasserzuflusses die Klärgeschwindigkeit zu groß war, wodurch ein Teil der Klärzuschläge mit übergerissen wurde. Daraus erklärt sich, daß man bei den Verss. aus 1 cbm Abw. nur 3 kg Schlamm von 64% Wassergehalt erhielt. Durch den Umstand, daß das Abw. des Ortes zur Hälfte aus industriellen Betrieben stammt, wird der entstehende Schlamm in bezug auf seinen Brennstoffgehalt ungünstig beeinflußt. Die Hauptschwierigkeiten, die der *Vergasung gewöhnlichen Klärschlammes* entgegenstehen, sind der hohe Wassergehalt und der geringe Heizwert. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten empfiehlt es sich, den Schlamm mit Kohle-(event. Torf-)brei innig zu mischen, um die Preßfähigkeit u. Trocknung zu erleichtern u. den Heizwert zu erhöhen. Die Vergasung erfolgt am rationellsten bei der Kohlebrei- (event. Torfbrei-) klärung, weil hier der Kohlezusatz gleichzeitig als Klärmittel ausgenutzt wird; die Unterss. der Vff. beschränken sich deshalb auf Kohlebreiklärschlamm.

Es hat sich gezeigt, daß die Vergasung nur bei einem bestimmten Wassergehalt (nicht über 58%) möglich ist. Die Reduktion des Wassergehaltes von über 90% bis auf ca. 64—68% erfolgt am raschesten durch Pressen des Schlammes; die weitere

Trocknung kann zu geeigneter Jahreszeit an der Luft erfolgen. Im Winter läßt sich die Trocknung nur auf künstlichem Wege durchführen. Der *Heizwert des Schlammes* wird nicht nur durch den Kohlezusatz bedingt; derjenige der zutretenden Schmutzstoffe belief sich im ungünstigsten Falle auf 11% und kann bis 30% u. mehr des Gesamtheizwertes betragen. Das erzeugte Gas war heizwertarm (rund 800 W.-E.); bemerkenswert war das Fehlen von CH_4. Pro Pferdekraft und Stunde wurden 2,5 kg bis auf ca. 51% Wassergehalt abgetrockneten Schlammes benötigt. Ein Teil des Schlammes ging bei der Vergasung durch überdestillierende flüchtige Fettstoffe verloren. Während der Versuchstage und der vorhergehenden Tage trat bei täglich 8-stdg. Betrieb ohne Reinigung der Leitung keine Betriebsstörung ein. Der Vergasungsbetrieb hat nach Maßgabe des Vers. keine hygienischen Nachteile (durch Geruchsbelästigungen usw.) erkennen lassen. Der wirtschaftliche Erfolg der Vergasung auf die Herabsetzung der Betriebskosten des Kohlebreiverf. ist nicht unerheblich.

Vff. schlagen einige Verbesserungen des Verf. vor, die die Trocknung des Schlammes im Winter, die Wahl der Generatorkonstruktion u. vornehmlich die Erhöhung des Heizwertes des Gases durch B. von CH_4 u. anderen Gasen von hohem Heizwert betreffen. Ferner schlagen die Vff., wie dies PROSKAUER schon oft getan hat (vgl. auch Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege **37.** 202; C. **1905.** I. 969; Encyklopäd. f. Hyg. Bd. **1.** 521), anstatt der Vakuumglocken offene Zylinder zur Verbesserung des Kohlebreiverf. vor. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8.** 146—75.) PROSKAUER.

F. Howles, *Die elektrothermische Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs.* Vf. schildert die wissenschaftlichen Grundlagen (vgl. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 527; C. **1906.** II. 849) und die technische Durchführung der Vereinigung von N mit O und die Umwandlung des NO in HNO_3. Hiermit wird die Beschreibung der Elektrizitätserzeugung und eine Kostenberechnung für die so dargestellte HNO_3 verbunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26.** 290—97. 15/4. [8/3.*].) FRANZ.

Philippe A. Guye, *Das elektrochemische Problem der Stickstoffbindung.* In diesem Vortrag behandelt Vf. das bekannte Problem und bespricht zunächst das FRANK-CAROsche Verf., dann die elektrochemische Gewinnung von Salpetersäure, um in einer Schlußbetrachtung darauf hinzuweisen, daß dieses Problem erst dann vollständig gelöst sein wird, wenn man die Methoden der Luftverflüssigung u. der Trennung ihrer Bestandteile noch vervollkommnet haben wird. Ferner kommt es bei diesem Problem auf Lieferung billiger elektrischer Energie mittels Kohle an. (Moniteur scient. [4] **21.** I. 225—36. April.) ROTH-Cöthen.

W. H. Schramm, *Zur Holzvergilbung.* Vf. konnte durch eingehende Verss. nachweisen, daß die Farbenveränderung von lufttrocknen Hölzern unter dem Einfluß von Licht und Luft vor sich geht. Die Holzvergilbung vollzieht sich ohne mechanische Einw. auf die Holzoberfläche und ohne Einw. von Mikroorganismen. Der Vergilbungsprozeß scheint ein Oxydationsvorgang zu sein. Die Cellulosen, eisenfärbende und mit Alkalien sich bräunende Stoffe sind an der Holzvergilbung nicht oder unwesentlich beteiligt. (Jahresbericht d. Vereinig. d. Vertret. d. angew. Bot. **1906.** 116—39. 24/4.) BRAHM.

W. H. Schramm, *Zum Vergrauen der Hölzer.* Vf. studierte an einer Reihe von Holzarten den Vorgang des Vergrauens. Die grauen Färbungen kommen dadurch zustande, daß Eisen, das entweder aus den in den Hölzern steckenden Eisenteilen oder aus eisenhaltigem Staub durch die atmosphärischen Ndd. auf der Holz-

oberfläche verbreitet wurde oder aus dem Holz selber stammt und durch chemischen Abbau der Substanzen die Holzfaser reaktionsfähig wurde, mit den in den Hölzern enthaltenen eisenfärbenden Stoffen grau gefärbte Verbb. eingeht. (Jahresbericht d. Vereinig. d. Vertret. d. angew. Bot. **1906**. 140—53. 24/4.) BRAHM.

W. H. Schramm, *Zu den Farbenangaben bei Hölzern.* Vf. stellt die für eine einwandfreie Angabe der Holzarten wichtigen Momente zusammen. (Jahresbericht d. Vereinig. d. Vertret d. angew. Bot. **1906**. 154—63. 24/4.) BRAHM.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 183856 vom 7/7. 1906. [29/4. 1907].

Martin Goldschmidt, Dresden-A., *Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd (insbesondere auch in der Form von Paraformaldehyd) und von Ameisensäuremethylester.* Es wurde gefunden, daß *ameisensaures Zinn* sich schon bei mäßiger Erwärmung, etwa bei 180°, in Oxyd oder Oxydul, *Formaldehyd* u. Kohlensäure zersetzt. Der entstehende Formaldehyd tritt nur zum geringsten Teil als solcher auf, vielmehr hauptsächlich als *Paraformaldehyd.* Dieser läßt sich leicht als Sublimationsprod. niederschlagen. Geringe Anteile an gewöhnlichem gasförmigen Aldehyd, die zugleich entstehen, können durch geeignete Lösungsmittel festgehalten werden. Trägt man dafür Sorge, daß eine stärkere Abkühlung der entstehenden flüchtigen Prodd. stattfindet, so beobachtet man außerdem noch die Kondensation einer beträchtlichen Menge von *Ameisensäuremethylester* in fl. Zustande. Statt von fertig gebildetem ameisensauren Zinn auszugehen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man *Ameisensäure* (Dampf) über mäßig erhitztes Zinnoxyd oder Zinnoxydul leitet, wobei vorübergehend ameisensaures Zinn gebildet wird, das sich dann gleich weiter zersetzt. Der Ameisensäuremethylester kann entweder als solcher Benutzung finden oder in bekannter Weise in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten werden.

Kl. 12p. Nr. 182764 vom 13/5. 1905. [21/3. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 146949 vom 27/2. 1903; vgl. C. **1904**. I. 68.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidinen.* Durch das Hauptpatent ist ein Verf. zur Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht, daß man Dialkylmalonylchloride auf Harnstoff einwirken läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß die *Dialkylmalonylchloride* auch mit *Thioharnstoff* reagieren, wobei die *5-Dialkyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidine* gebildet werden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *5-Diäthyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidin* (aus Thioharnstoff u. *Diäthylmalonylchlorid*) und von *5-Dipropyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidin* (aus Thioharnstoff und *Dipropylmalonylchlorid*), gelbliche, in W. wl. Krystalle.

Kl. 12p. Nr. 183588 vom 21/2. 1905. [15/4. 1907].

Franz Knoop u. **Adolf Windaus**, Freiburg i. Br, *Verfahren zur Darstellung von α-Methylimidazol.* Der entsprechenden Veröffentlichung in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. [1905.] 1166 (vgl. C. **1905**. I. 1142) ist nachzutragen, daß bei der Einw. von Ammoniak auf Traubenzucker in Ggw. von Zinkhydroxyd dieses durch andere Metallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Cadmium-

hydroxyd, und die *Glucose* durch *Fructose*, *Invertzucker*, *Galaktose*, *Sorbose* und *Mannose* ersetzt werden kann.

Kl. 12q. Nr. 181116 vom 15/3. 1903. [13/2. 1907].

Friedrich Darmstädter, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern.* In technisch glatter Weise soll nun die elektrolytische Reduktion von in Alkali- oder Alkalisalzlsgg. suspendierten *Nitro-*, bezw. *Azoxykörpern* zu *Hydrazokörpern* vor sich gehen, wenn man den Elektrolyten geeignete, in W. unlösliche Lösungsmittel für die entstehenden Reduktionsprodd., wie z. B. Bzl., Toluol, Xylol etc. zusetzt. Dadurch, daß dieselben die Reduktionsprodd. aufnehmen, verhindern sie schädliche Ausscheidungen auf Kathoden u. Diaphragmen; und da sie, sobald das Rührwerk stillsteht, auf dem Elektrolyten obenauf schwimmen, können sie samt den Reduktionsprodd. leicht aus dem Kathodenraum entfernt werden, ohne daß es nötig wäre, den Elektrolyten selbst herauszunehmen sowie Kathoden und Diaphragmen einer zeitraubenden und ihre Haltbarkeit schädigenden mechanischen Reinigung zu unterziehen. Außerdem gestattet das neue Verf., die neben den Hydrazokörpern vorhandenen Azoxyverbb. in einfacher Weise von ersteren zu trennen und wieder dem Elektrolyten zuzuführen. Denn setzt man die zur Umlagerung der Hydrazoverb. in das entsprechende Benzidinderivat nötige Menge Salzsäure direkt zur Bzl.-, (Toluol-, Xylol- etc.) Lsg. hinzu, so entsteht eine wss. Lsg. des salzsauren Benzidinkörpers, während der Azoxykörper in dem obenauf schwimmenden Lösungsmittel gelöst bleibt u. mit ihm leicht abgetrennt, bezw. dem Kathodenraum wieder zugeführt werden kann.

Kl. 12q. Nr. 181179 vom 22/11. 1905. [1/2. 1907].

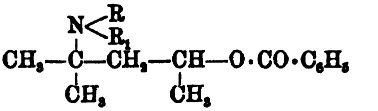
Ernst Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure.* Eine neue *p-Aminodiphenylaminsulfosäure* wird erhalten, wenn man *p-Aminodiphenylamin* mit Schwefelsäure, welche mindestens 100% Monohydrat oder aber höchstens 20% Anhydrid enthält, bei Temperaturen von 110 bis 130° behandelt, die Schmelze in W. gießt und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Umlösen in Alkalien reinigt. Die neue Sulfosäure unterscheidet sich von den bereits bekannten beiden p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren, nämlich derjenigen von P. Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3800) und der von Fränkel und Spiro (Pat. 77536, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. R. 125) dargestellten einmal durch die Löslichkeit. Sie ist nämlich noch schwerer in W. l. als die Sulfosäure von Fränkel u. Spiro. Die S. von P. Fischer ist erheblich leichter l. in W. Ein weiterer, sehr charakteristischer Unterschied von den beiden bekannten isomeren Sulfosäuren besteht in der ganz verschiedenen Farbenrk., welche die neue Sulfosäure mit Oxydationsmitteln liefern. (Eisenchlorid, bezw. Kaliumdichromat und Essigsäure erzeugen in der Lsg. der neuen S. Rotgelb, während die bekannten SS. Rotviolett u. Violettrot, in Grün umschlagend, bezw. Bordeauxrot und Bordeauxrot, dann mißfarbig Dunkel erzeugen.) Mit salpetriger S. liefert die neue Sulfosäure eine als fein krystallinischer, gelber Nd. sich ausscheidende Diazoverb. Die p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure soll in der Farbenindustrie Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 181287 vom 12/3. 1905. [8/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175080 vom 21/9. 1904; vgl. C. **1906**. II. 1226.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen.* In dem Hauptpatent analoger Weise gelangt man zu den *Benzoylalkylaminomethylpentanolen* (*Benzoylalkyldiacetonalkaminen*), die ebenfalls anästhesierende Eigenschaften besitzen, wenn

man entweder die freien *Alkylaminomethylpentanole* (*Alkyldiacetonalkamine*) oder ihre Salze benzoyliert. Die Benzoylalkylaminomethylpentanole entsprechen der nebenstehenden allgemeinen Formel, worin *R* ein Alkyl, R_1 ein Alkylrest oder ein Wasserstoffatom bedeutet. So wird aus dem *Methylaminomethylpentanol* (*Methyldiacetonalkamin*, KOHN, Monatshefte f. Chemie **25**. 137) u. Benzoesäureanhydrid das freie *Benzoylmethylaminomethylpentanol* als ein schweres Öl erhalten; das *salzsaure Salz* krystallisiert aus A.-Ä. in feinen Nadeln, F. 161—162° (unkorr.). 10 Tle. des salzsauren Salzes lösen sich in 13 Tln. W. von 15°. — Aus dem salzsauren *Äthylaminomethylpentanol* (*Äthyldiacetonalkamin*, Monatshefte f. Chemie **25**. 137) und Benzoylchlorid das freie *Benzoyläthylaminomethylpentanol* als stark basisches Öl erhalten; das *salzsaure Salz* krystallisiert aus A.-Ä. in mikroskopisch kleinen Nadeln (F. 172—173° unkorr.), die zu voluminösen Konglomeraten vereinigt sind. In gleicher Weise erhält man aus dem *Dimethyldiacetonalkamin* (Monatshefte f. Chemie **25**. 137) das *Benzoyldimethylaminomethylpentanol* als ein basisches Öl, das *salzsaure Salz* sintert bei etwa 145—146° (unkorr.) und schm. bei etwa 153—154°. Das als Ausgangsprod. für das *Benzoyldiäthylaminomethylpentanol* (*Benzoyldiäthyldiacetonalkamin*) dienende *Diäthyldiacetonalkamin* wird erhalten, wenn man 3—4 Mol. Jodäthyl auf das *Diacetonalkamin* bei Ggw. von Alkali in wss. oder alkoh. Lsg. einwirken läßt. Das Diäthyldiacetonalkamin ist ein farbloses Öl, Kp. 204—206° (unkorr.) bei gewöhnlichem Druck. Das *salzsaure Salz* der Benzoylverb. krystallisiert aus Acetonäther in kleinen Nadeln, F. 121—122° (unkorr.). Das zur Darst. von *Benzoylpropylaminomethylpentanol* dienende *Propyldiacetonalkamin*, welches aus *Diacetonalkamin* und Normalpropyljodid in quantitativer Ausbeute entsteht, siedet bei 206,5—207,5° und bildet eine in W. swl. Fl. Das Benzoylpropylaminomethylpentanol (*Benzoylpropyldiacetonalkamin*) ist ein basisches Öl; das *Chlorhydrat* krystallisiert aus A. und Ä. in langen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, F. etwa 164—167° (unkorr.).



Kl. 12q. Nr. 181288 vom 21/9. 1905. [8/2. 1907].

Albert Friedlaender, Berlin-Halensee, *Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, bezw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.* Es wurde gefunden, daß die aus den Patenten 57842 u. 128880 bekannte Eigenschaft der *Sulfosäuren aromatischer KW-stoffe*, bezw. deren Salze, die Homologen des Phenols (Kresol, Xylenol etc.), wasserlöslich zu machen, nicht nur eine ganz allgemeine ist, sondern daß auch umgekehrt die Wasserlöslichkeit der Sulfoverbb. durch Zusatz von Phenolen gesteigert wird. So ist es möglich, das *Phenol* selbst (*Carbolsäure*), das ja in bezug auf sein Verhalten gegen W. eine besondere Stellung einnimmt, durch Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen in jedem Verhältnis mit W. mischbar zu machen. Ferner ist es auch möglich, Substitutionsprodd. des Phenols, z. B. *Nitro-*, *Amino-* oder *Halogenphenole*, sowie *zwei-* u. *mehrwertige Phenole* durch Sulfosäuren oder deren Salze in Lsg. zu bringen, ebenso die *hydroxylhaltigen Abkömmlinge der Naphthalin-*, *Anthracenreihe* oder anderer mehrkerniger KW-stoffe. Besonders ist zu bemerken, daß nach dem vorliegenden Verf. nicht nur die Salze der Sulfosäuren, sondern auch die freien Sulfosäuren selbst zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit benutzt werden können. Die so erhältlichen Lsgg. können als *Desinfektionsmittel*, für andere *pharmazeutische* oder *kosmetische* Zwecke benutzt werden. Man kann das Verf. auch für Trennungen verschiedener Phenole voneinander und von unl. Körpern (z. B. in Teeröl, indem man dasselbe mit einer

je nach dem Gehalt an Phenolen festgestellten, zur Lsg. der Phenole gerade ausreichenden Menge einer konz. wss. Lsg. eines sulfosauren Salzes aromatischer KW-stoffe behandelt) verwenden. Die erhaltenen Lsgg. können auch dazu benutzt werden, um die gel. Körper in Rk. zu bringen. Man kann beispielsweise die erhaltenen Lsgg. chemisch weiter behandeln. Ferner kann man die Lsgg., sobald sie Körper mit Farbstoffcharakter enthalten, für Färbereizwecke od. dgl. verwenden.

Kl. 12q. Nr. 181324 vom 13/2. 1904. [14/2. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoesäureäthylester.* Medizinisch wertvolle Salze werden aus *p-Aminobenzoesäureäthylester* u. *Naphtholmonosulfosäuren* erhalten, wenn man Lsgg. von *Metallsalzen der Naphtholmonosulfosäuren* mit Lsgg. mineralsaurer Salze des genannten Esters zusammenbringt, sowie bei der Einw. der freien Naphtholmonosulfosäuren auf den freien Ester. Die neuen Salze scheiden sich zum Teil beim Mischen der Lsgg. der Komponenten krystallinisch aus, teils bleiben sie gelöst. Der Rest kann dann durch Eindampfen oder auf andere übliche Weise gewonnen werden, oder es können auch unmittelbar die erhaltenen Lsgg. Verwendung finden. Die neuen Salze besitzen die stark anästhetischen Wrkgg. des p-Aminobenzoesäureäthylesters u. zeichnen sich vor den mineralsauren Salzen des Esters durch geringere Reizwrkg., sowie größere Löslichkeit und bessere Beständigkeit ihrer wss. Lsgg. aus. — Das aus dem neutralen Natriumsalz der *β-Naphtholmonosulfosäure* (SCHÄFFER, 2,6) u. *p-Aminobenzoesäureäthylesterchlorhydrat* als Krystallbrei erhaltene Salz ist in h. W. zll., in k. schwerer l. Seine Zus. entspricht der Formel $C_{10}H_6(OH)^2(SO_3H)^6 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^1 \cdot (COOC_2H_5)^4$. In ähnlicher Weise erhält man Salze des p-Aminobenzoesäureäthylesters auch aus anderen Naphtholmonosulfosäuren.

Kl. 12q. Nr. 181333 vom 24/8. 1905. [14/2. 1907].

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim Erhitzen von *Naphtholen* oder deren Alkalisalzen mit *Natriumamid* auf höhere Temperaturen, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, wie *Naphthalin*, *Paraffin*, *Chinolin*, und *höhere KW-stoffe*, der Eintritt einer Aminogruppe in das Molekül erfolgt. So entsteht z. B. beim Verschmelzen von *β-Naphthol* mit Natriumamid das *1,6-Aminonaphthol;* es ist also ohne weiteres ein Wasserstoffatom des Kerns durch die Aminogruppe ersetzt worden. Beim Verschmelzen des *α-Naphthols* mit Natriumamid entsteht das *1,5-Aminonaphthol.*

Kl. 12q. Nr. 181659 vom 19/8. 1905. [23/2. 1907].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure.* Durch Erhitzen des als *Hexachloranthraflavinsäure* bezeichneten Chloradditionsprod. (Pat. 179916, S. 1366) mit Phenol oder anderen hochsd. Lösungsmitteln wie Xylol, Nitrobenzol oder Phenol gelangt man unter Chlorwasserstoffabspaltung zu einer *Trichloranthraflavinsäure*, welche als Ausgangsmaterial für wertvolle Farbstoffe dienen soll. Gegen verd. h. Alkalien ist die neue S. beständig; die schöne, hellbraunrote, h. Lsg. in verd. Natronlauge gibt beim Fällen mit Salzsäure schöne, gelbe Nädelchen mit einem Gehalt von 31% Chlor. Die Verb. ist unl. in W. u. zeichnet sich durch ein selbst in geringem Überschusse von Natronlauge in der Kälte unl. *Natriumsalz* aus. In Lösungsmitteln wie A., Eg., Bzl. ist sie wl. Heißes Nitrobenzol löst sie reichlich, beim Erkalten erhält man schöne, gelbe Nadeln. In h., konz. Schwefelsäure ist die Verb. wl. mit roter Farbe u. fällt beim Erkalten in schönen Nadeln aus.

Kl. 12q. Nr. 181722 vom 17/1. 1903. [19/2. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175024 vom 28/12. 1902; vgl. C. **1906**. II. 1465.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren, um in der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure die Sulfogruppen teilweise oder ganz durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen zu ersetzen.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. die dort angewandte Anthrachinon-α-monosulfosäure durch die im Pat. 157123 (vgl. C. **1905**. I. 57) beschriebenen *1,5-* und *1,8-Anthrachinondisulfosäuren*, so erhält man als Endprodd. der Rk. die bekannten als Ausgangsprodd. für Farbstoffe technisch wichtigen *1,5-* und *1,8-Diaminoanthrachinone*, bezw. deren *Alkyl-* und *Aryl*derivate (vgl. die Patt. 136777, 144634 und 106227; C. **1902**. II. 1372; **1903**. II. 750 und **1900**. I. 740). Als Zwischenglieder entstehen hierbei, indem zunächst nur eine Sulfogruppe ersetzt wird, die bisher nicht bekannten *1,5-* und *1,8-Aminoanthrachinonsulfosäuren*, bezw. deren am Stickstoff substituierten *Alkyl-* u. *Aryl*derivate. So entsteht aus der 1,5-Anthrachinondisulfosäure (Kaliumsalz) und *Monomethylamin* s. *1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144634), bei stärkerem, u. bei schwächerem Erhitzen die *1,5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure*, bezw. deren Kaliumsalz, das aus der wss. Lsg. beim Erkalten in langen, violettbraunen Nadeln auskrystallisiert. In analoger Weise wird aus 1,8-Anthrachinondisulfosäure die *1,8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure*, sowie durch Ersatz des Methylamins durch Ammoniak und Anwendung einer etwas höheren Temperatur, die 1,5- und 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäure und ebenso das s. *1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* und das *1,5-* und *1,8-Diaminoanthrachinon*, sowie aus der 1,5-Anthrachinondisulfosäure u. *p-Toluidin* das *1,5-Di-p-tolylaminoanthrachinon* gewonnen.

Kl. 22q. Nr. 181723 vom 9/8. 1903. [28/2. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 157909 vom 14/11. 1901; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 157910; C. **1905**. I. 477.)
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch auf *aromatische Hydrazine* u. deren Derivate ausdehnen, indem man diese nach ihrer Umwandlung in die entsprechenden ω-Sulfosäuren mittels Formaldehydbisulfits durch die schließliche Einw. von Cyaniden in die entsprechenden Nitrile überführt. So erhält man durch Einw. von *oxymethylensulfosaurem Natrium* und *Phenylhydrazin* und Nachbehandlung des Reaktionsprod. mit Cyankalium das entsprechende Nitril in Form eines dicken Öles, das nach dem Verseifen mit Salzsäure u. Übersättigen mit Alkali durch eine starke Ammoniakentw. sich als *Säurenitril* zu erkennen gibt. — Vorstehendes Verf. und das des Hauptpat. läßt sich nun aber auch benutzen, *Gemische von Aminen und Hydrazinen zu trennen*, indem man diejenigen Bestandteile der Basen, die bei der Einw. von Aldehydbisulfiten ω-Sulfosäuren zu liefern imstande sind, durch schließliche Behandlung mit Cyaniden in Nitrile überführt. Gegeben sei z. B. eine *Mischung* von *Mono- und Dimethylanilin* von unbekanntem Gehalt. Man behandelt zunächst nur eine Probe der Mischung mit einer zur Bindung des Monomethylanilins sicher ausreichenden Menge Formaldehydbisulfit und führt dadurch das Monomethylanilin in eine ω-Sulfosäure von der Konstitution $C_6H_5\cdot N{<}^{CH_3}_{CH_2\cdot SO_3Na}$ über, während das Dimethylanilin unter diesen Umständen unverändert bleibt und daher durch einfache Scheidung oder Ausäthern oder auf analoge Weise leicht entfernt u. bestimmt werden kann. Man behandelt nunmehr die Gesamtmenge der Mischung mit dem entsprechenden, durch die Vorprobe ermittelten Betrag an Formaldehydbisulfit, trennt das unverändert gebliebene Dimethylanilin von der ω-Sulfosäure und führt diese in das Nitril über.

In derselben Weise läßt sich auch ein *Gemisch aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin* zur Darst. von Nitrilen verwenden.

Die Trennung u. Weiterverarbeitung des Basengemisches wird in nachstehender Weise durchgeführt: a) Behandlung des Basengemisches mit Formaldehydbisulfit, wodurch die Überführung des Anilins und Monomethylanilins in die entsprechenden ω-Sulfosäuren bewirkt wird; b) Abtrennung des unangegriffen gebliebenen Dimethylanilins durch Ausäthern oder Anwendung eines anderen geeigneten Lösungsmittels; c) Regenerierung der beiden Basen Anilin u. Monomethylanilin durch Spaltung der ω-Sulfosäuren; d) Behandlung des Gemisches von Anilin und Monomethylanilin mit *Benzaldehydbisulfit*, wobei nur das Anilin reagiert, während das Monomethylanilin unverändert bleibt; e) Abtrennung des Monomethylanilins durch Ausäthern oder dergl.; f) Überführung der Benzaldehyd-Bisulfitverb. des Anilins in das entsprechende Nitril und des Monomethylanilins in die Formaldehyd-Bisulfitverb., sowie das *Nitril des Methylphenylglycins.*

Man kann auch die Reihenfolge der Operation wie folgt abändern: a) Behandeln des Basengemisches mit Benzaldehydbisulfit; b) Trennung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin von der aus dem Anilin entstandenen ω-Sulfosäure; c) Behandlung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin mit Formaldehydbisulfit, wobei nur das Monomethylanilin reagiert; d) Abtrennung des Dimethylanilins; e) Überführung der nach b) und c) gewonnenen ω-Sulfosäuren in die entsprechenden Nitrile.

Das Trennungsverf. läßt sich aber auch zur Reinigung von Nitrilen derart benutzen, daß man solche Nitrile, die mit den zu ihrer Darst. benutzten Aminen, bezw. Hydrazinen vermischt (d. h. verunreinigt) sind, mit den Bisulfitverbb. derjenigen Aldehyde, welche zur Darst. der betreffenden Nitrile verwendet werden, behandelt und alsdann die unverändert gebliebenen Nitrile von den entstandenen ω-Sulfosäuren abtrennt, wodurch die unmittelbare Weiterverarbeitung dieser letzteren ermöglicht wird. So erfolgt z. B. die Reinigung des Nitrils des Phenylglycins von beigemengtem Anilin wie folgt: Die quantitative Best. des dem Nitril beigemengten Anilins erfolgt wie oben. Man behandelt alsdann die Gesamtmenge des Nitrils mit der entsprechenden Menge Formaldehydbisulfit behufs Überführung des Anilins in die ω-Sulfosäure, während das Nitril unverändert bleibt, nach dem Abkühlen erstarrt und daher durch Filtration abgetrennt wird. Die wss. Lsg. kann bei der nächsten Operation der Nitrilbildung mit verwendet werden. In analoger Weise verfährt man bei der Reinigung anderer Nitrile, z. B. aus Formaldehyd und Monomethylanilin oder Phenylhydrazin oder aus Benzaldehyd und Anilin etc. Handelt es sich beispielsweise um die *Trennung der ω-Cyanmethylanthranilsäure* von beigemengter *Anthranilsäure*, so löst man das Gemisch in der entsprechenden Menge Soda, behandelt die Lsg. mit Formaldehydbisulfit u. trennt das Nitril von der ω-Sulfosäure durch Ansäuern mit einer S., z. B. Essigsäure oder schwefliger S., wodurch das Nitril ausgeschieden wird, während die ω-Sulfosäure gel. bleibt. Die nach dem vorliegenden Verf. erhältlichen Nitrile sollen teils als solche, teils als Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen, photographischen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 181929 vom 27/4. 1905. [2/3. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren.* Die Darst. der bisher noch nicht bekannten *1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren* geschieht in einfacher Weise, indem

man *1·8-Aminonaphtholsulfosäuren* oder deren Salze mit aromatischen Aminen, deren Substitutionsprodukten oder Salzen in Ggw. von Wasser erhitzt. Nachstehend sind einige der neuen Sulfosäuren mit ihren wesentlichen Eigenschaften aufgeführt, und zwar von letzteren zunächst die des neutralen *Na-Salzes*, dann die des sauren Na-Salzes, bezw. der freien S., dann die Nuancen des *Farbstoffes* beim Kuppeln mit *p-Nitranilin* u. die des mit *α-Naphthylamin* gekuppelten, dann die Eigenschaft der *Nitrosoverb.* und zum Schluß die Nuance des *Farbstoffs*, erhalten beim Kuppeln der Nitrosoverb. mit *diaz. p-Nitranilin*: *1-Phenylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure*, weiße, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, ll. in h. W., schwerer in k., leicht aussalzbar, wl. in A.; weiße, verfilzte Nädelchen, ll. auch in k. W., wl. in A.; schwarz, blauschwarz; braunrotes Krystallpulver, in W. sll. mit gelbroter Farbe; gelbrot. — *1-p-Tolylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure*, weiße Nadeln, etwas schwerer l. wie die Phenylsäure; weiße, verfilzte Nädelchen, ll. in W.; schwarz, blauschwarz; rotes Krystallpulver, sll. mit gelber Farbe; gelbrot. — *1-p-Anisylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure*, weiße, zu Kugeln vereinigte Nadeln, ll., doch leicht aussalzbar; weiße Nadeln in Rosetten vereinigt, ll.; schwarz, schwarzblau; in W. sll. mit gelber Farbe; schmutzig braunviolett. — *1-p-Chlorphenylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure*, weiße Nadeln, in k. W. zwl.; undeutliche Nadeln, ll. in in h., wl. in k. W.; violettschwarz, blauschwarz; gelbe, in k. W. zwl. Krystalle; rot. — *1-β-Naphthylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure*, weiße Nadeln, in k. W. wl.; feine weiße Nadeln, swl. in k. W.; blauschwarz, blau; rotes, schweres Krystallpulver, ll.; rot. — *1-Phenylamino-8-naphthol-4·6-disulfosäure*, weiße Nadeln, ll.; Nadeln, ll.; violettschwarz, dunkelviolett; sll. mit gelbroter Farbe; gelbrot. — *1-p-Tolylamino-8-naphthol-4·6-disulfosäure*, weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln, ll.; Nadeln, ll.; violettschwarz, violettblau; sll. mit gelbroter Farbe; gelbrot. — *1-Phenylamino-8-naphthol-4-sulfosäure*, zu Blättchen vereinigte Nadeln, in k. W. zwl.; weiße, verfilzte Nadel, auch in k. W. zl.; braunschwarz, blauschwarz; hellbrauner Krystallbrei, wl. in k. W.; rot. — *1-p-Tolylamino-8-naphthol 4-sulfosäure*, Nadeln, in k. W wl.; weiße, verfilzte Nadeln, wie Phenylverb.; schwarz, blau; hellbrauner Krystallbrei, wl. in k. W.; rot. — *1-p-Tolylamino-8-naphthol-3·5-disulfosäure*, weiße Nadeln, zll.; weiße Nadeln, zll. in k. W.; blauschwarz, blau; in W. sehr leicht, fast farblos l.; kuppelt kaum.

Bibliographie.

Archbutt, L., and **Deeley, R. M.**, Lubrication and Lubricants. 2. edition, enlarged. London 1907. 8. 560 pg. cloth. Mark 21,60.

Berendes, J., Das Apothekenwesen. Seine Entstehung u. geschichtliche Entwicklung bis zum 20. Jahrhundert. Stuttgart 1907. gr. 8. XII u. 366 SS. Mark 12.

Bersch, J., Die Konservierungsmittel. Ihre Anwendung in den Gärungsgewerben u. zur Aufbewahrung von Nahrungsstoffen. 2., vermehrte Auflage. Wien 1907. 8. VIII und 161 SS. mit 12 Figuren. Mark 2,50.

Carpenter, H. C. H., **Hadfield, R. A.**, and **Longmuir, P.**, On the Properties of a Series of Iron-Nickel-Manganese-Carbon Alloys. (7. Report to the Alloys Research Committee, Institution of Mechanical Engineers.) London 1906. 8. 185 pg. with 12 plates and 89 figures. Mark 11,50.

Crookes, W., Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand. Übersetzt von **H. Gretschel.** 4. Neudruck. Leipzig 1907. 8. 41 SS. mit 21 Figuren. Mark 1,50.

Crossmann, J., Elements of Chemical Engineering. Philadelphia 1906. 8. with figures. cloth. Mark 7,50.

Dieterichs, E. F., Practical Treatise on Friction, Lubrification, Fats and Oils. Philadelphia 1906. 8. XIV and 132 pg. cloth. Mark 6,25.

Duparc, L., et Pearce, F., Traité de Technique Minéralogique et Pétrographique. (2 parties.) Partie I: Méthodes optiques. Leipzig 1907. gr. in-8. XVI et 483 pg. av. 1 planche coloriée et 516 figures. Mark 20.

Ehrenberg, P., Die Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur. Kritische Monographie aus dem Kreislauf des Stickstoffs. Breslau 1906. gr. 8. 254 SS. mit 2 Tafeln.

Fränkel, S., Descriptive Biochemie, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Arbeitsmethoden. Wiesbaden 1907. gr. 8. XII u. 639 SS. mit 1 Tafel. Mark 17.

Frommel, C., Radioaktivität. Leipzig 1907. 12. 94 SS. mit 18 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.

Fuchs, C. W. C., Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. 5. Auflage, neu bearbeitet von R. Brauns. Gießen 1907. 8. Mark 4,50.

Guerritore, A., Elementi di Enochimica. Catania 1907. 12. 80 pg. Mark 1,50.

Heriot, T. H. P., Science in Sugar Production. Introduction to the methods of chemical control. London 1907. 8. 116 pg. cloth. Mark 6,20.

Hochstetter, F. v., und Bisching, A., Leitfaden der Mineralogie und Geologie. 19. Auflage, von F. Toula u. A. Bisching. Wien 1906. 8. VI u. 255 pg. mit 2 Tafeln und 220 Figuren. Gebunden. Mark 3.

Jacoby, A., Flüssige Luft. (Im Polargebiet der Naturwissenschaft) Elberfeld 1907. gr. 8. 23 SS. mit Figuren. Mark 0,60.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **J. Troeger.** Für 1900. Heft 3 u. 4. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 481—928 u. (Inhaltsverzeichnis zu Teil I) 32 SS. Mark 20.

Laboratoriumsbücher für die chemische u. verwandte Industrien, herausgegeben von **L. M. Wohlgemuth.** Band I: **Orthey, M.**, Laboratoriumsbuch für den Eisenhüttentechniker. Halle 1907. gr. 8. X u. 49 SS. mit 11 Figuren. Mark 1,80.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 4., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil II: Spezieller Teil. 1. Hälfte. Hamburg 1907. gr. 8. SS. 1—864 mit 8 Figuren. Mark 27.
Teil I (Allgemeiner Teil). 1906. 364 SS. mit 160 Fig. Mark 11.

Lorentz, H. A., Lehrbuch der Differential- u. Integralrechnung, nebst Einführung in andere Teile der Mathematik, mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaften. Übersetzt von **G. C. Schmidt.** 2. Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. VI u. 562 SS. mit 123 Figuren. Mark 12.

Low, A. H., Technical Methods of Ore Analysis. 2. edition. New-York 1906. 8. XII and 277 pg. with illustrations. cloth. Mark 15.

Platt, C., Manual of Qualitative Analysis and of Medical Chemistry. 5. edition, enlarged. Philadelphia 1906. 8. IX and 243 pg. cloth. Mark 10.

Roth, W. A., Physikalisch-chemische Übungen. Hamburg 1907. 8. XII u. 174 SS. mit 44 Figuren. Leinenband. Mark 5.

Rothmund, V., Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907. gr. 8. XI und 196 SS. mit 65 Figuren. Mark 8.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von

F. B. Ahrens. Band 11. Heft 8 und 9: **Schulz, F. N.**, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Stuttgart 1907. gr. 8. SS. 275—358. Mark 2,40.

Preis des vollständigen Bandes (12 Hefte) Mark 12.

Semmler, F. W., Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Leipzig 1907. gr. 8. — Lieferung 13: SS. I—XII. u. 705—824 (v. Band III) u. 1—64 (v. Band IV). Subskriptionspreis Mark 7,50.

Band III (Sauerstoffhaltige Verbindungen der hydriert cyclischen Reihe), jetzt vollständig, 836 SS. Subskriptionspreis Mark 32,50. — Band I u. II (Allgemeines; Methanderivate. — Hydriert-cyclische Verbindungen; Kohlenwasserstoffe). 1905—1906. 876 und 620 SS. Subskriptionspreis Mark 59,50, Einzelpreis Mark 70. — Band IV enthält: Benzolderivate und heterocyclische Verbindungen.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 78. Versammlung zu Stuttgart, 16.—22. September 1906. Herausgegeben von A. Wangerin. Teil I: Allgemeine Sitzungen, Gesamtsitzung beider Hauptgruppen u. gemeinschaftliche Sitzung der medizinischen Hauptgruppe. Leipzig 1907. gr. 8. 264 SS. Mark 4.

Inhalt: Lipps, T., Naturwissenschaft u. Weltanschauung. — Lehmann, O., Flüssige und scheinbar lebende Krystalle. — Korschelt, E., Regeneration u. Transplantation im Tierreich. — Zsigmondy, R., Über Kolloidchemie. — Pauli, W., Kolloidchemie u. Physiologie. — Gutzmer, A., Tätigkeit der Unterrichtskommission im Jahre 1905—1906 etc.

Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. London 1907. 8. 402 pg. cloth. Mark 10,50.

Wedekind, E., Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. 2., umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von E. Fröhlich. Leipzig 1907. gr. 8. 97 SS. mit 15 Figuren. Mark 4,20.

Weinschenk, E., Die gesteinsbildenden Mineralien. 2., umgearbeitete Auflage. Freiburg 1907. 8. IX u. 225 SS. mit 21 Tabellen u. 201 Figuren. Leinenband. Mark 9.

Welter, H. L., Organische Chemie. Aromatische Verbindungen. Bewerkt naar het College van Prof. S. Hoogewerff. Deel I. Delft 1907. 8. 144 pg. Mark 5.

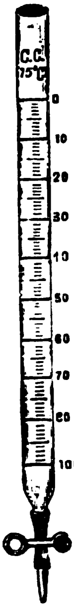
Wiley, H. W., Principles and Practice of Agricultural Analysis. Manual for study of Soils, Fertilisers and Agricultural Products. 2. edition, enlarged. Volume I: Soils. New-York 1907. 8. 650 pg. with 18 plates and 92 figures. cloth. Mark 15,50.

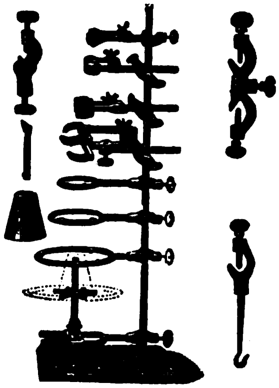
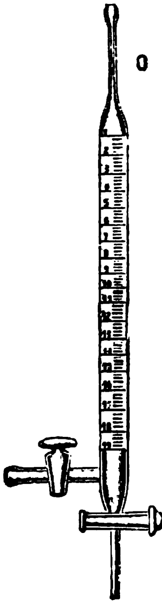
Willis, J. C., **Bamber, M. K.**, and **Denham, E. B.**, Rubber in the East. Being the official account of the Ceylon Rubber Exhibition held in the Roy. Botanic Gardens, Peradeniya, in September 1906. 8. Colombo 1906. V and 269 pg. with 1 portrait, 5 coloured maps. 27 plates and figures. cloth. Mark 12.

Wright, F. B., Practical Handbook on the Distillation of Alcohol from Farm Products. With chapters on the de-naturing of Alcohol etc. London 1907. 8. 194 pg. with 33 illustrations. Mark 5.

Zeitschrift für allgemeine Warenkunde. Herausgegeben von C. Haenig. Leipzig. gr. 8. — Jahrgang I: April 1907—März 1908 (12 Nrn.). Mark 7,50.

Schluß der Redaktion: den 20. Mai 1907.



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik

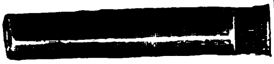
W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [133]

chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1908 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.



Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.
Hartgummifabrikation
für technische und chirurgische Zwecke.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., **Export!**

BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung,

Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

☛ ***Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.***

Steinkohlenteer.

20000 kg Steinkohlenteer von einer **Gasanstalt** in Westphalen **abzugeben**, eventl. auch Jahresabschluß. Off. unter **„A. C. 1128“** an **Pozsonyi & Berger, Berlin W. 50.** [187]

---

[154]

Braunstein bis 95 %, Flusspat, Witherit und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke, **Arnstadt i. Th.** [134]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

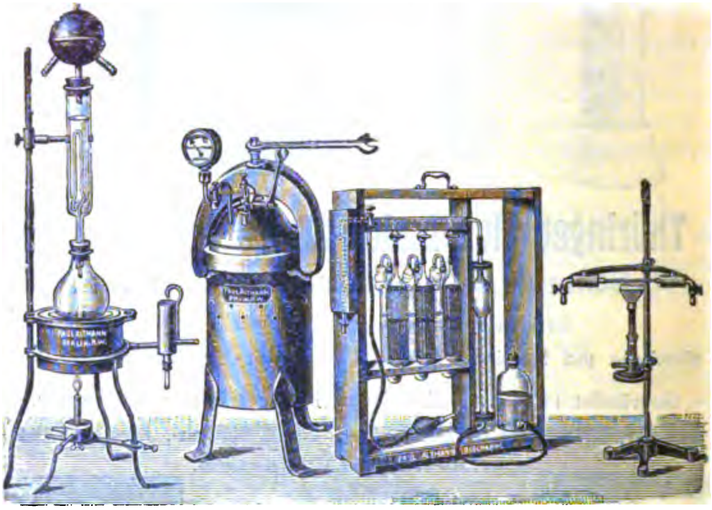
104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

═══ *Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.* ═══

Ia. Säurefeste Phosphorbronze,

sowie Ia. Rot- und Messing-Guss

liefern als Spezialität

Ostertag-Werke Akt.-Ges.,

Aalen (Württemberg). [185]

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866. [126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. **Weltausstellung Paris 1900** Grand Prix. **Weltausstellung St. Louis 1904:** Grand Prix.

——● **Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.** ●——

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 24. S. 1657—1716. 1907. Bd. I. 12. Juni.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Neues Filtrierpapier 1657.
Gestell mit zylindrischen Spritzflaschen 1657.
Lane (N. J.), Sich selbst füllende Bürette 1657.
Rinne (R.), Filtriervorrichtung für alkal. Lsgg. 1657.
Bremer (W.), Autoklaveneinsatz für die Rohfaserbest. 1658.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Herz (W.), Physikal. Chemie 1658.
Richards (Th. W.), Bedeutung der chem. Konstanten 1658.
Friedel (G.), Flüss. Krystalle 1658.
Lorenz (R.) und Kalmus (H. T.), Leitvermögen von geschm. Salzen 1659. — Best. der inneren Reibung von geschm. Salzen 1659.
Guye (Ph. A.) u. Gautier (M.), Opt. Superposition 1660.
Jahn (H.), Erniedrigung des E. in verd. Lsgg. stark dissoziierter Elektrolyte 1660.

Anorganische Chemie.

Hofmann (K. A.), Anorgan. Chemie 1661.
Rowe (A. W.), Geschwindigkeit der Knallgasrk. 1661.
Bouchonnet (A.), Rubidiumarsenite und -arseniate 1662.
Esposito (M.), Seltene Erden 1662.
Kühl (H.), Verbb. von Chromsäure und K_2O mit H_2SO_4 1663.
Read (M. R.), Verss. mit CrO_3 1663.
Stokes (H. N.), Ferro- und Ferrisulfide 1663.
Moissan (H.), Platinamalgam 1664.
Vigouroux (E.), Nickel-Zinn-Legierungen 1664. — Aus Nickel-Zinn-Legierungen isolierte Körper 1664.

Organische Chemie.

Guttmann (L. F.), Best. von FF. bei niedrigen Temperaturen 1664.
Koch (W.), Beziehung der Elektrolyte zum Lecithin und Cephaelin 1665.
Bertrand (G.), Sorbierit 1665.
Wieland (H.), Aliphat. Azo- u. Nitrosoverbb. 1665.

Hantzsch (A.) u. Hibbert (H.), Additionsprodd. von Trialkylphosphinen, -arsinen und -stibinen 1668.
Stollé (R.), Kondens. von Formaldehyd mit Hydrazinhydrat 1671.
Weston (F. E.) u. Ellis (H. R.), Zers. des Chloralhydrates durch NaOH 1671.
Wegscheider (R.) und Frankl (E.), Abnorme Rkk., bes. bei der Einw. von Halogenalkylen auf Salze 1671.
Schmidt (O.), Spektrochemie des N 1676.
Wieland (H.), Nitriloxyde 1677. — Acethydroxamsäurechlorid 1680.
Stobbe (H.), Desmotrope Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperaturen 1681.
Stobbe (H.) und Müller (E.), Molekulargewichtsbest. des Acetessigesters in gefrierendem Chlf. 1682.
Pfeiffer (P.), Kohlehydrate 1682.
Young (W. J.), Aus löslichen Phosphaten durch Hefesaft entstehende organ. Phosphorverb. 1682.
Wieland (H.) und Bauer (H.), Bromcyan und Hydroxylamin 1683.
Hantzsch (A.), Fluorescenz- u. Auxochromtheorie 1685.
Willstätter (R.) u. Benz (M.), Azophenole 1686.
Hantzsch (A.) u. Salway (A. H.), Farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen 1687. — Gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze aus Dinitrokörpern 1689.
Hantzsch (A.), Gorke u. Meisenburg (K.), Konstit. und Körperfarbe der Nitrophenole speziell des Nitrohydrochinonäthers 1693.
Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Alkoholsynthesen in der Cyclohexanreihe 1695.
Fosse (R.), Einw. des p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrols auf Methylenderivate 1696.
Hantzsch (A.) u. Glower (W. H.), Benzilrk. 1697.
Auld (S. J. M.), Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin 1698.
Pfeiffer (P.), Alkaloide 1698.
Jones (W.) u. Austrian (R. C.), Thymonucleinsäure 1698.
Fischer (E.), Vork. von l-Serin in der Seide 1699.

Physiologische Chemie.

Koch (W.) u. Reed (H. S.), Extraktiv- und Proteinphosphor bei Aspergillus niger 1699.
Haller (A.), Wachs der Palme Raphia Ruffia; Arachisalkohol 1699.
Balicka-Iwanowska (G.), Rolle der Phosphorsäure bei der Ernährung der Pflanzen 1700.
Trillat u. Sauton, Bittere Milch 1700.
Wells (H. G.) u. Benson (R. L.), Verh. der Schilddrüse zur Autolyse; Studium der Autolyse durch Best. der Änderung des E. und der elektr. Leitfäh. 1701.
Fauvel (P.), Wrkg. des Natriumsalicylats auf die Harnsäureausscheidung 1701.
Hatcher (R. A.) u. Wolff (C. G. L.) B. von Glykogen im Muskel 1701.
Wiley (H. W.), Ausscheid. von Borsäure durch den Körper 1701.

Agrikulturchemie.

Zielstorff (W.), Agrikulturchemie 1701.
Severin u. Krzemieniewski (H.), Biologie der stickstoffbindenden Mikroorganismen 1701.
Willcox (O. W.), Alkaliflecken im jüngeren Geschiebelehm 1702.
Stoklasa (J.), Wrkg. des Stallmistes 1702.
Honcamp (F.), Zuckerschnitzel als Futtermittel 1702.
Kellner (O.) u. Honcamp (F.), Verdaulichkeit des Maizenafutters durch Schafe 1702.

Analytische Chemie.

Goske (A.), App. zur Best. der Fettsäuren 1703.
Küttner (S.) u. Ulrich (Chr.), Leimprüfung mittels des Fusiometers 1703.
Stoecker (M.), Best. des Heizwertes und Hypothese von Welter 1704.
Buisson (A.), Best. des NH_3 im W. 1704.
Mayer (M.) u. Kleiner (E. G.), Härtebest. im W. 1704.
Carles (P.), Kaliumditartrat als Normalmaß 1705.
James (C.), Trennung der Yttriumerden 1705.
Magri (G.) u. Ercolini (G.), Trennung des Fe von Ti u. Al; Anwend. der Membran zur elektrolyt. Analyse 1705.
Vamvakas (J.), Nachweis von Gelatine im Stärkesirup 1706.
Baier (E.) u. Neumann (P.), Refraktometr. Unters. von Milch und Sahne und ihre Verwend. in der Nahrungsmittelkontrolle 1706.
Bedford (C. H.) und Jenks (R. L.), Best. höherer Alkohole in Spirituosen; Ester-Jod-Methode 1708.
Schidrowitz (Ph.), Best. von Aldehyden und Furfural in Whisky 1708.
Dubois (W. L.), Verwend. von CS_2 bei der Best. von Salicylsäure im Wein 1708.
Astruc (H.), Nachweis von Farbstoffen in Rotweinen mittels Formol 1708.
Mihr (F.), Unters. von Misch- und Abfallsäuren 1708.

Technische Chemie.

Köhler (E. J.), Reinigung von Oberflächenwasser durch Filtration, Lüftung u. Durchlichtung 1709.
Schlegel (H.) und Merkel (E.), Wasserenteisenung 1709.
Lührig (H.), Grundwasserverschlechterung 1710.
Seyffert (H.), Weich- u. Brauwasser 1710.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Extraktion mit CCl_4 1711.
Rauter (G.), Anorgan. chem. Industrie 1711.
Bertelsmann (W.), Heizungs- u. Beleuchtungswesen 1711.
Paessler (J.), Gerberei 1711.

Patente.

Osten (E.), Erzeug. von Stahl im Hochofen aus Erz 1711*.
Wedge (U.), Zusammenballen von Schwefelkiesklein mit einem Metallsulfat als Bindemittel 1712*.
Gin (G.), Erzeugung von Stahl aus rohem oder teilweise gereinigtem Eisen 1712*.
Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Darst. von Leuchtkörpern für elektr. Glühlampen 1712*.
Wolframlampen-Akt.-Ges., Darst. von Glühkörpern aus W oder Mo 1713.
Lux (J.), Egalisierverf. für Glühkörper aus W und Mo 1713*.
Bergell (P.) u. Bickel (A.), Gewinn. von Radiumemanation 1713*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst von o-Oxymonoazofarbstoffen 1713*.
Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Darst. von o-Oxymonoazofarbstoffen 1713*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Darst. beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe 1714*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Azofarbstoffen mit Alkoxylgruppen 1714*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Monoazofarbstoffe 1715*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Bordeauxrote Schwefelfarbstoffe 1715*. — Rote bis violette Schwefelfarbstoffe 1716*.
Bibliographie 1716.

Namenregister.

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy 1713.
Astruc, H. 1708.
Auld, S. J. M. 1698.
Austrian, R. C. 1698.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1714.
Baier, E. 1706.
Balicka-Iwanowska, G. 1700.
Bauer, H. 1665. 1683.
Bedford, C. H. 1708.
Benson, R. L. 1701.
Bergell, P. 1713.
Benz, M. 1686.
Bertelsmann, W. 1711.
Bertrand, G. 1665.
Bickel, A. 1713.
Borchers, E. 1690.
Bouchonnet, A. 1662.
Bremer, W. 1658.
Buisson, A. 1704.
Carles, P. 1705.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 1711.
Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft) 1712.
Dubois, W. L. 1706.
Ellis, H. R. 1671.
Ercolini, G. 1705.
Esposito, M. 1662.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1715.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1713. 1715. 1716.
Fauvel, P. 1701.
Fischer, E. 1699.
Fosse, R. 1696.
Frankl, E. 1671. 1673. 1675.
Friedel, G. 1658.
Gautier, M. 1660.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 1714.
Gin, G. 1712.
Glower, W. H. 1697.
Gorke 1694.
Goske, A. 1703.
Guttmann, L. F. 1664.
Guye, Ph. A. 1660.
Haller, A. 1699.
Hantzsch, A. 1668. 1685. 1687. 1689. 1693. 1697.
Hatcher, R. A. 1701.
Hedley, E. 1693.
Herz, W. 1658.
Hibbert, H. 1668.
Hofmann, K. A. 1661.
Honcamp, F. 1702.
Jahn, H. 1660.
James, C. 1705.
Jenks, R. L. 1708.
Jones, W. 1698.
Kalmus, H. T. 1659.
Kellner, O. 1702.
Kleiner, E. G. 1704.
Koch, W. 1665. 1699.
Köhler, E. J. 1709.
Krzemieniewski, H. 1701.
Kühl, H. 1663.
Küttner, S. 1703.
Lane, N. J. 1657.
Lorenz, R. 1659.
Lührig, H. 1710.
Lux, J. 1713.
Magri, G. 1705.
Mailhe, A. 1695.
Mayer, M. 1704.
Meisenburg, K. 1695.
Merkel, E. 1709.
Mihr, F. 1708.
Moissan, H 1664.
Müller, E. 1682.
Neumann, P. 1706.
Osten, E. 1711.
Paessler, J. 1711.
Pfeiffer, P. 1682. 1698.
Rauter, G. 1711.
Read, M. R. 1663.
Reed, H. S. 1699.
Richards, Th. W. 1658.
Rinne, R. 1657.
Rowe, A. W. 1661.
Sabatier, P. 1695.
Salway, A. H. 1688. 1691.
Santon 1700.
Schidrowitz, Ph. 1708.
Schlegel, H. 1709.
Schmidt, O. 1676.
Severin 1701.
Seyffert, H. 1710.
Stobbe, H. 1681. 1682.
Stoecker, M. 1704.
Stokes, H. N. 1663.
Stoklasa, J. 1702.
Stollé, R. 1671.
Trillat 1700.
Ulrich, Ch. 1703.
Vamvakas, J. 1706.
Vigouroux, E. 1664.
Wedge, U. 1712.
Wegscheider, R. 1671.
Wells, H. G. 1701.
Weston, F. E. 1671.
Wieland, H. 1665. 1677. 1680. 1683.
Willcox, O. W. 1702.
Wiley, H. W. 1701.
Willstätter, R. 1686.
Wolf, C. G. L. 1701.
Wolframlampen-Akt.-Ges. 1713.
Young, W. J. 1682.
Zielstorff, W. 1701.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

30. Mai 1907.

12 i. N. 8849. **Schwefelsäurekammer**, Runde —. Olga Niedenführ, geb. Chotko, Halensee bei Berlin. 8/1. 1907.

12 o. B. 42900. **Fettsäuren**, Verfahren zur Darstellung von gesättigten — und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren; Zus. z. Anm. B. 42457. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 28/4. 1906.

12 o. F. 21882. **Isoborneolacetat**, Verfahren zur Darstellung von — durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit einem Acetat und Essigsäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/6. 1906.

12 o. L. 21567. **Di- und Tetrachloracetylen**, Verfahren zur Darstellung von — aus Acetylen und Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels. Johan Hjalmar Lidholm, Alby, Schwed. 27/9. 1905.

12 p. B. 41924. **Indoxyl**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Derivaten. Dr. Hans Belart, Huddersfield, Engl. 12/1. 1906.

12 p. B. 42506. **Formaldehyd-Jodwismut-Eiweissverbindungen**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 177109. Dr. Albert Busch, Braunschweig. 18/3. 1906.

12 p. W. 26417. **Gallensäuren**, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der — mit Eiweißkörpern. Dr. Emil Wörner, Posen. 29/9. 1906.

12 q. C. 13710. **Dimethylaminoisopropylalkohol**, Verfahren zur Darstellung des Benzoylesters des —; Zus. z. Pat. 175080. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 17/6. 1905.

18 a. L. 21924. **Eisenerze**, Verfahren zum Reinigen oder Anreichern minderwertiger — unter Gewinnung von Nebenerzeugnissen. Valentin Landsberg, Breslau. 14/12. 1905.

22 f. K. 34411. **Körperfarben**, Verfahren zur Gewinnung von —. Fa. C. Knueppel, Tempelhof b. Berlin. 8/4. 1907.

22 i. B. 40977. **Klebstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Kasein. Alexander Bernstein, Berlin. 28/9. 1905.

22 i. C. 14129. **Tragasolgummi**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Johannisbrotkernen. The Gum Tragasol Supply Company Limited, Hooton, Engl. 30/11. 1905.

39 b. K. 30721. **Gummiersatz**, Verfahren zur Herstellung eines als — geeigneten Stoffes. Dr. Richard Köster, Frankfurt a. O. 16/11. 1905.

40 a. S. 22826. **Wolfram oder Thorium**, Verfahren zur Reinigung schwer schmelzbarer Metalle, wie —, von Oxyden durch Zusatz eines dieses reduzierenden Metalles und starkes Erhitzen des zu reinigenden Metalles. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 15/2. 1906.

40 c. S. 28292. **Zink**, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem — in kompakter Form durch Elektrolyse von Zinksulfatlösungen ohne Anwendung eines Diaphragmas. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 29/8. 1906.

57 b. Sch. 26417. **Silberphosphat-Emulsion**, Verfahren zur Herstellung einer —; Zus. z. Pat. 188865. York Schwartz, Hannover. 18/10. 1906.

78 c. G. 19731. **Schiess- und Sprengpulver**, Verfahren zur Herstellung eines —. Erben des Paul Golovin aus Charkow, Rußl., vertreten durch gerichtl. bestellten Nachlaßpfleger Paul Emile Gustave Marcellier, Paris. 28/3. 1904.

80 b. M. 29167. **Zement**, Verfahren zur Herstellung eines sofort gebrauchsfähigen — aus hochbasischer Hochofenschlacke. Adolf Müller, Wetzlar. 13/2. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

JUN 20 1907

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 24. 12. Juni.

Apparate.

Neues Filtrierpapier. Die Firma F. E. EPPERLEIN in Elterlein bringt ein neues, aus Baumwollcellulose gewonnenes Filtrierpapier von außerordentlicher Scheidungsfähigkeit u. Festigkeit auf den Markt. Kalt gefälltes $BaSO_4$ wird mit ihm vollständig abgeschieden. (Chem.-Ztg. **31**. 465. 4/5.) BLOCH.

Gestell mit zylindrischen Spritzflaschen. Die Firma Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW., stellt Spritzflaschen von 250 ccm u. 900 cm mit sehr oft gebrauchten Waschflüssigkeiten u. Lösungsmitteln zu Etageren in Form von Holzklötzen mit 3, 6 u. 9 Öffnungen zusammen. (Chem.-Ztg. **31**. 465. 4/5.) BLOCH.

N. J. Lane, *Eine sich selbst füllende Bürette.* Die Bürette von gewöhnlicher Form trägt an der Rückseite unten ein Füllungsrohr angeschmolzen, das mit einem bis zum Boden der mit der Lsg. gefüllten Vorratsflasche reichenden Rohr verbunden ist. Ein anderes Glasrohr von ca. 3 mm Weite geht durch den die obere Mündung der Bürette verschließenden Stopfen und ist durch eine dicke Schlauchverbindung mit einem Vakuumreservoir verbunden. Die Röhren sind so gebogen, daß die Schlauchverbindungen beider Röhren dicht zusammen liegen und durch ein und denselben Quetschhahn verschlossen werden. Das zum Vakuum führende Rohr enthält außerdem ein feines Loch, das durch ein einfaches Ventil automatisch verschlossen wird, wenn das Vakuum in Betrieb ist, das aber während der Benutzung der Bürette nicht luftdicht schließt. Zum Füllen der Bürette wird das Vakuumreservoir ausgepumpt u. dann der Quetschhahn geöffnet. Für Fll., die Kautschuk angreifen, wird die Schlauchverb. für das die Lsg. zuführende Rohr durch eine Stopfenverb. ersetzt und dies Rohr durch einen Glashahn verschließbar eingerichtet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 136—37. 28/2. [25/1.*].) POSNER.

R. Rinne, *Über eine leicht herstellbare Filtriervorrichtung für alkalische Lösungen.* Um eine alkal. Fl. während des Filtrierens vor CO_2 zu schützen, setzt man auf den das Filter enthaltenden Trichter einen Pulvertrichter passender Größe umgekehrt auf und befestigt die beiden Trichter durch einen breiten Gummiring luftdicht aneinander. Die Ausflußöffnung des Pulvertrichters trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen; durch eine Bohrung führt ein Rohr, das mit dem Heberrohr des die Fl. enthaltenden Kolbens durch Gummischlauch verbunden ist, in der anderen steckt ein Natronkalkrohr. Die Filtervorrichtung wird auf einen Saugkolben gesetzt. Nach dem Absperren des Gummischlauches saugt man durch das Natronkalkrohr CO_2-freie Luft in den App., öffnet dann den absperrenden Quetschhahn u. treibt mit einer Gummipumpe die Fl. auf das Filter. In alle Verbb. mit der Luft werden Natronkalkröhren eingeschaltet. Im Original ist der App. abgebildet. (Chem.-Ztg. **31**. 411—12. 20/4. St. Petersburg.) FRANZ.

W. Bremer, *Über eine zweckmäßige Abänderung des Autoklaveneinsatzes bei der Rohfaserbestimmung nach J. König.* Statt der von König (Die Unters. landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin 1906, S. 249) zur Best. der Rohfaser angegebenen Schalen, von denen nur 4 jedesmal gleichzeitig im Autoklaven erhitzt werden können, empfiehlt Vf. Porzellanbecher von 6,5 cm Bodendurchmesser und 11,5 cm Höhe, welche ca. 300 ccm aufzunehmen vermögen. Von derartigen Bechern lassen sich gleichzeitig 8 Stück in einem zweiteiligen Drahtgestell (Figur s. im Original) erhitzen, welches von Paul Altmann-Berlin NW. 6 zu beziehen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 488—90. 15/4. Dresden-Plauen. Chem. Lab. der Firma T. Bienert.) Dittrich.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 37—49. 1/2. Breslau.) Bloch.

Theodore William Richards, *Über die Bedeutung der chemischen Konstanten.* Der Vf. zeigt, wie die physikalische Art des Messens die Chemie zur Wissenschaft gemacht hat und welche Wichtigkeit den „physikochemischen Konstanten" zukommt. In den 100 Jahren, die seit den ersten exakten physikochemischen Messungen vergangen sind, ist zwar viel Material zusammengetragen, aber es bleibt noch viel zu tun übrig. Die erreichte Genauigkeit ist gegenüber der Empfindlichkeit der Meßmethoden und der in Nachbarwissenschaften erreichten Exaktheit verschwindend. Sind die Konstanten wirklich veränderlich, so müssen sie sich nach bestimmten Gesetzen ändern. Und das Interesse an der Messung der Konstanten wird nur noch größer. Auf die genaue Best. der Fundamentalkonstanten kann nicht genug Mühe verwendet werden, denn sie geben für alle Hypothesen die einzig sichere Grundlage ab.

Die bisherige Unsicherheit der physikalisch-chemischen Meßresultate liegt nicht an der Veränderlichkeit der Konstanten oder der Unvollkommenheit der Methoden, sondern an der ungenügenden Beachtung und Beseitigung unwesentlicher Nebenerscheinungen, meist chemischer Natur. Der Nutzen der besseren Kenntnis der Fundamentalkonstanten für die Gesamtwissenschaft rechtfertigt die aufgewendete Mühe. (Chem.-Ztg. **31**. 459—61. 4/5. [4/5.*] Berlin. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

G. Friedel, *Beobachtungen an flüssigen Krystallen.* Wallerant (S. 24) nimmt auf das bereits von O. Lehmann beobachtete Verhalten des Ammoniumoleats bezug und stellt im Einklang mit letzterem Autor die Hypothese auf, daß die optischen Eigenschaften in keiner Weise an die Verteilung im Raumgitter gebunden seien, sondern aus der krystallinischen Partikel resultieren, deren Individualität somit erwiesen sei. Diese Individualität denkt sich Wallerant etwa so, daß jede krystallinische Partikel eine kleine Molekelgruppe bildet, ein von seinen Nachbarn in gewissem Abstand stehendes selbständiges Materienhäufchen. Jede dieser krystallinischen Partikeln nimmt, solange die Verteilung im Raumgitter existiert, einen Knoten des Netzes ein, und alle sind sie unter sich parallel. Diese Verteilung im Netze kann zerstört werden, dabei aber können die alsdann beliebig verteilten Partikeln intakt und unter sich parallel bleiben.

Dieser Auffassung stimmt Vf. nicht bei, da sie nicht durch die Beobachtung gestützt werde. Viel natürlicher und den Tatsachen entsprechend ist die von ihm gegebene Deutung, daß die gesamte krystallinische Struktur nach Deformation des weichen Krystalls fortbestehen, bezw. sich wieder herstellen kann. Die krystalli-

nischen Elemente, mögen sie sein, wie sie wollen, sind infolge ihrer flüssigen Natur bestrebt, eine Lage und Orientierung anzunehmen, welche einem stabilen Gleichgewichte entspricht, genau so, wie es unter der Einw. derselben Kräfte bei dem Krystallisationsakte der Fall ist. Ein deformierter Krystall scheint sich also gar nicht vom ursprünglichen zu unterscheiden. Hierin wie in ihren übrigen Eigenschaften dokumentieren sich die weichen oder flüssigen Krystalle als echte Krystalle und weichen total von den doppeltbrechenden Fll. LEHMANNs ab, welche keinerlei für Krystalle charakteristische Eigenschaften aufweisen. — Bei der Deutung des Vfs. kommt die Annahme einer eingebildeten und unmöglichen Materienpartikel u. die ebenso hypothetische des komplementären leeren Raumes, sowie der fremdartigen Verteilung beider in Wegfall. (Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 69—80. März.) HAZARD.

Richard Lorenz und **H. T. Kalmus**, *Das Leitvermögen einiger geschmolzener Salze und über die Methode der Bestimmung desselben.* Die Salze werden in einem elektrischen Nickeldrahtofen geschmolzen und die Temperatur durch ein LE CHATELIERsches Thermoelement gemessen, dessen EMK. durch Vergleich mit einem Westonelement bestimmt wird. Das Leitfähigkeitsgefäß muß von capillarer Form sein, da die geschmolzenen Salze etwa 100 mal so gut leiten als ihre wss. Legg. bei Zimmertemperatur. Die Widerstandsmessungen werden nach der KOHLRAUSCHschen Methode mit Wechselstrom und Telephon vorgenommen. Für den abnehmenden Widerstand des Leitfähigkeitsapp. selbst und für dessen Ausdehnung wurden entsprechende experimentell ermittelte Korrekturen angebracht. Für Temperaturen über 400° wird ein Capillargefäß aus Quarz als Leitfähigkeitsapp. verwendet, und in diesen Fällen ist das Eigenleitvermögen des App. vernachlässigbar.

Die Resultate für die Leitvermögen von 10 zu 10° sind in einer Reihe von Tabellen des Originals zusammengestellt. Daß das Thermoelement der Widerstandsmessung nicht nachhinkt, geht daraus hervor, daß, sobald bei der Abkühlung der F. erreicht wird, der Widerstand ebenso genau konstant bleibt, wie die Temperatur. Unterhalb des F. nimmt das Leitvermögen rasch ab, doch wird auf die Messungen in der festen Phase wegen der Risse in der erstarrten M. kein besonderes Gewicht gelegt. Die Einzelwerte müssen im Original nachgesehen werden: hier seien nur die spezifischen Leitvermögen X in reziproken Ohm bei den FF. der betreffenden Salze wiedergegeben: *Kaliumnitrat* bei 333° X 0,6060. — *Natriumnitrat* bei 308° X 0,965. — *Kaliumdichromat* bei 397° X 0,1959. — *Bleichlorid* bei 498° X 1,395. — *Bleibromid* bei 372° X 0,5397. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 17—30. 23/4. 1907. [Sommer 1906.] Zürich. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. eidgen. Polytechn.) BRILL.

Richard Lorenz und **H. T. Kalmus**, *Die Bestimmung der innern Reibung einiger geschmolzener Salze.* Die Salze werden im elektrischen Ofen, dessen Temperatur durch ein Thermoelement gemessen wird, geschmolzen und in einen Capillarapp. aus schwer schmelzbarem Glas eingesogen. Es wurden Capillaren von 0,006 cm bis 0,01 cm Radius verwendet. Die innere Reibung wird nach der POISEUILLEschen Formel unter Berücksichtigung der inneren Energie, mit welcher die Fl. das Rohr verläßt, berechnet. Für die Ausdehnung des Glases und für den Druck der Säule des geschmolzenen Salzes, die die Fl. in die Capillare zwängt, werden genau ermittelte Korrekturen angebracht. Die Messungen werden sehr sorgfältig vorgenommen und sind bis auf etwa 0,1% genau.

Die Resultate für verschiedene Temperaturen sind in einer Reihe von Tabellen des Originals zusammengestellt. Hier seien nur die Werte des Koeffizienten der innern Reibung η für die Schmelztemperaturen der betreffenden Salze wiedergegeben. *Natriumnitrat* bei 308° η 0,02919. — *Kaliumnitrat* bei 333° η 0,02970. —

Kaliumdichromat bei 397° η 0,1339. — *Bleichlorid* bei 498° η 0,05532. — *Bleibromid* bei 372° η 0,1019.

Bildet man die Produkte aus den Koeffizienten der innern Reibung η und dem Leitvermögen der Salze bei der betreffenden Temperatur X (vgl. das vorstehende Ref.), so erkennt man, daß $X\,\eta$ bei den geschmolzenen Salzen mit steigender Temperatur abnimmt, analog so wie es bei den wss. Lsgg. der Fall ist. (Ztschr. f. physik. Chem. **59**. 244—51. 30/4. 1907. [Sommer 1906.] Zürich. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. eidgen. Polytechn.) BRILL.

Ph. A. Guye u. **M. Gautier**, *Über das Prinzip der optischen Superposition.* Gegenüber ROSANOFF (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 5; C. **1906**. II. 1470) halten die Verfasser das Prinzip der optischen Superposition aufrecht, mit derselben Einschränkung, wie sie es früher (Journ. Chem. Soc. London **79**. 475) neu formuliert haben. „Die Substitutionen, die in einer Atomkette oder Gruppe in genügender Entfernung vom asymm. Kohlenstoffatom vorgenommen werden, beeinflussen das Drehungsvermögen nur wenig." — Gegen den ROSANOFFschen Nachweis, daß die algebraische Summe der Drehungsvermögen der beiden für die Prüfung des fraglichen Prinzips hergestellten partiell-aktiven Ester a priori dem Drehungsvermögen des voll-aktiven Esters gleich sein muß, haben die Vff. nichts einzuwenden, sie verweisen aber auf die zweite von ihnen angewandte Methode hin, durch welche sie nachgewiesen haben, daß die optische Aktivität von *Amylvaleriat* (I.) gleich ist der Summe der Drehungsvermögen der Verbb. II. und III.

I. $\frac{CH_3}{C_2H_5}>\overset{*}{C}H-CH_2-OCO-\overset{*}{C}H<\frac{C_2H_5}{CH_3}$

II. $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-CH_2-OCO-\overset{*}{C}H<\frac{CH_3}{C_2H_5}$

III. $\frac{CH_3}{C_2H_5}>\overset{*}{C}H-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Das von ROSANOFF neuerdings (S. 864) eingeschlagene Rechnungsverf., wodurch er für das *Amylvalenyltartrat* das Nichtbestehen des Prinzips die optische Superposition beweist, verurteilen Vff., da es die Fehler aller Beobachtungsreihen anhäufe und daher ungenau sei. — Im Falle des *Amylmesotartrats* hat ROSANOFF gezeigt, daß das Prinzip nicht gilt, aber in diesem Falle mag eine Ausnahme vorliegen, die nach Ansicht der Vff. nichts gegen das Prinzip selbst beweist, da gerade das Drehungsvermögen der Weinsäureester viele Anomalien aufweist. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 659—66. 9/4. [Febr.] Genf. Lab. de Chimie Physique de l'Univ.) BRILL.

Hans Jahn, *Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte. II.* Die früheren Verss. (Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 129; C. **1905**. I. 203) wurden mit einer neuen Versuchsanordnung fortgesetzt, die sehr genaue Messungen erlaubt. Die Gefrierpunktserniedrigungen werden statt durch Thermometer durch die EMK. einer aus 100 Silber-Konstantan-Elementen bestehenden Thermosäule gemessen, deren eine Seite in reines W. und deren andere in die zu untersuchende Lsg. taucht, u. aus der EMK. der Temperaturunterschied bis auf Hunderttausendstel Grade bestimmt.

Ist Δ die Gefrierpunktserniedrigung, N die Anzahl g-Mol.-Gew. des Salzes in 1000 g W., n_1 die Anzahl g-Ionen in 1000 g W., so lassen sich die gefundenen Δ-Werte darstellen: für *Natriumchlorid* durch $\Delta = 3{,}5534\,N - 1{,}0006\,N^2$. Für die verdünntesten Lsgg. ($N = 0{,}04 - 0{,}008$) sind die gefundenen Δ-Werte höher als dieser Formel entspricht. Die erweiterten Gesetze (cf. die frühere Arbeit) gelten annähernd für $a/n = -6$, $b/n = -4$. Die *Beweglichkeiten* des Na-Ions lassen sich darstellen durch $u = 44{,}54 \cdot 10^{-5} + 0{,}03302\,n^2_1$. — *Kaliumchlorid.* Für die

verdünntesten Lsgg. ($N = 0{,}01$ bis $0{,}006$) gelten die einfachen Gesetze. Die Beweglichkeit des *K* ist $\mu = 66{,}85 \cdot 10^{-5} + 0{,}04078\, n^2_1$. — *Lithiumchlorid*. Für die drei verdünntesten Lösungen ist $n^2_1\,(N - n_1)$ nahezu vollkommen konstant 0,133. Die Beweglichkeiten des Li-Ions lassen sich darstellen als $\mu = 33{,}49 \cdot 10^{-5} + 0{,}031221\, n^2_1$. — *Kaliumjodat*. Für die verdünntesten Lsgg. ist die Massenwirkungsgesetzkonstante 0,105. Für die konzentrierteren gelten die erweiterten Gesetze, wenn $a/n = -4{,}5$, $b/n = -2{,}5$ gesetzt wird. $\mu = 67{,}03 \cdot 10^{-5} + 0{,}059085\, n^2_1$. — *Kaliumbromat*. Die erweiterten Gesetze gelten, wenn $a/n = -4{,}5$, $b/n = -2{,}5$ gesetzt wird. — *Kaliumchlorat*. $a/n = -5{,}5$, $b/n = -3{,}5$. $\mu = 67{,}88 \cdot 10^{-5} + 0{,}064411\, n^2_1$. — *Natriumjodat*. Für die verdünntesten Lsgg. (von $N = 0{,}008$ bis $0{,}01$) ist $n^2_1/(N - n_1)$ konstant. Die Beweglichkeiten des Na-Ions sind darstellbar durch $\mu = 44{,}72 \cdot 10^{-5} + 0{,}04014\, n^2_1$.

Das Hauptresultat der Arbeit ist, daß nachgewiesen wurde, daß für die verdünntesten Lsgg. das Massenwirkungsgesetz zutrifft. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 31—40. 23/4. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ. [Aus d. Nachlaß d. Vfs. veröffentlicht v. W. NERNST].) BRILL.

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. bis 4. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 491—84. 1/11. 1906; 505—8. 15/11.; **6**. 13—17. 15/1. 1907. München.) BLOCH.

Allan Winter Rowe, *Die Geschwindigkeit der Knallgasreaktion*. Auf Anregung von NERNST untersucht Vf. die Geschwindigkeit der Vereinigung von *Wasserstoff* und *Sauerstoff*, indem durch Beimengung von Wasserdampf die Explosionstemperatur hinaufgerückt wird. Dadurch sind Messungen bis zu höheren Temperaturen als bei den Verss. BODENSTEINS (Ztschr. f. physik. Ch. **29**. 665; C. **99**. II. 743) möglich.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der von NERNST und v. WATTENBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 548; C. **1906**. II. 1380) benutzten. In einem Glaskolben mit eingeschmolzenen Elektroden wird W. erhitzt und durch Regulieren des durchgesandten Stromes und der Heizung kann die Zus. des entwickelten Gemisches von H_2, O_2 und H_2O variiert werden. Das Gemisch passiert den Reaktionsraum, d. i. ein Porzellanzylinder, der im elektrischen Ofen auf gemessene konstante Temperatur erhitzt wird, und geht dann (zur raschen Abkühlung durch eine Capillare) in das Eudiometer, in welchem die restliche Menge Knallgas gemessen wird. — Die Verss. von BODENSTEIN haben die Frage offen gelassen, ob die Rk. eine solche zweiter oder dritter Ordnung ist. Offenbar lagert sich über die rein chemische Rk. in der Gasphase hin durch die Wrkg. der Gefäßwände noch eine katalytische Rk. im heterogenen System. Diese letztere Rk. allein würde eine Konstante erster Ordnung K_1 für die Reaktionsgeschwindigkeit ergeben.

Aus den Verss. geht hervor: Bei 500° sind weder K_1 noch die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für eine bimolekulare Rk. K_2, noch die K_3-Werte konstant. Wird bei dieser Temperatur der Reaktionsraum mit Porzellanstückchen gefüllt (Vergrößerung des Katalysators), so wird K_1 nahezu konstant. Für 700° ändert sich K_3 nur innerhalb engerer Grenzen; für 900° ist K_3 praktisch konstant.

Diese Resultate lassen sich so deuten, daß bei niedriger Temperatur die rein katalytische Wrkg. gegenüber der rein chemischen überwiegt, ja die Rk. wird eine nahezu rein katalytische, wenn eine sehr große Menge des Katalysators vorhanden ist (Konstanz von K_1). Mit steigender Temperatur hingegen wächst die chemische

Wirkung viel stärker als die rein katalytische. Dies erklärt sich sehr gut durch die NERNSTsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Ztschr. f. physik. Ch. **47.** 52; C. **1904.** I. 853), wonach der katalytische Vorgang an der Gefäßwand im wesentlichen ein Diffusionsvorgang ist. Da nun die chemische Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker mit der Temperatur wächst als der Diffusionskoeffizient, überdeckt bei 900° offenbar die chemische Wirkung die katalytische fast vollständig und die Reaktion verläuft als eine solche dritter Ordnung. Für einige Versuchsreihen des Vfs. (unterhalb 900°) und BODENSTEINs sind zwar auch die K_2-Werte scheinbar konstant, aber Vf. zeigt, daß eine bimolekulare Rk. in diesem Falle ausgeschlossen ist u. die scheinbare Konstanz von K_2 aus der mathematischen Gestalt der Formeln für K_2 u. K_3 herrührt, die für niedrigere Temperaturen immer neben K_3 auch K_2 nahe konstant erscheinen lassen.

Somit ist nachgewiesen, daß die rein chemische Knallgasreaktion als trimolekulare Rk. nach der Gleichung: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ verläuft. (Ztschr. f. physik. Ch. **59.** 41—71. 23/4. 1907. [1906.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

A. Bouchonnet, *Über die Rubidiumarsenite und -arseniate.* Metaarsenit, AsO_2Rb, durch Auflösen äquimolekularer Mengen von glasiger As_2O_3 u. Rb_2CO_3 in W. u. Eindunsten der Lsg. im Vakuum über KOH, zum Schluß auf porösen Platten; weißes, amorphes, wasserfreies Pulver, l. in W., unl. in A., verwandelt sich in wss. Lsg. unter dem Einfluß der Hitze in Arseniat. Reagiert alkal. gegen Lackmus, Methylorange u. Phenolphthalein. — Einbasisches Arseniat, RbH_2AsO_4, durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen von As_2O_3 u. $RbNO_3$, Aufnehmen der M. in W. u. Eindunsten der Lsg. im Vakuum, oder durch Neutralisieren einer wss. Rubidiumcarbonatlsg. mit Arsensäure in Ggw. von Methylorange. Wasserfreie, nicht hygroskopische Tafeln, bezw. Nadeln, ll. in W., schm. bei Dunkelrotglut unter B. von Metaarseniat. Reagiert sauer gegen Lackmus, neutral gegen Helianthin u. Phenolphthalein. — Metaarseniat, AsO_3Rb, milchweiße Krystallmasse, weniger l. in W., als das RbH_2AsO_4 zers. sich bei heller Rotglut unter Entw. von As_2O_3. — Zweibasisches Arseniat, $Rb_2HAsO_4 + H_2O$ durch Auflösen von 5 g RbOH und 11 g RbH_2AsO_4 in W. und Eindunsten der Lsg. im Vakuum über KOH, später über P_2O_5. Weiße, hygroskopische Blättchen, ll. in W., unl. in A., absorbiert, besonders in wss. Lsg., CO_2 aus der Luft, verliert in der Hitze zunächst das Krystallwasser u. geht dann oberhalb 150° in Pyroarseniat, $Rb_4As_2O_7$, bei Dunkelrotglut in Metaarseniat, Rb_3AsO_3, über. Reagiert neutral gegen Lackmus und Dimethylorange, alkal. gegen Phenolphthalein. — Dreibasisches Arseniat, $Rb_3AsO_4 + 2H_2O$, durch Neutralisieren einer wss. RbOH-Lsg. mittels Arsensäure in Ggw. von C.L.B.-Blau u. Eindunsten der Lsg. im Vakuum zunächst über KOH, später auf porösen Platten in Ggw. von P_2O_5. Weiße, sehr hygroskopische Blättchen, absorbiert CO_2 aus der Luft. Reagiert alkal. gegen Lackmus, Methylorange u. Phenolphthalein. Verliert sein Krystallwasser oberhalb 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144.** 641 bis 42. [18/3.*].) DÜSTERBEHN.

Mario Esposito, *Beiträge zur Chemie der seltenen Erden.* II. Teil (Forts. von Proceedings Chem. Soc. **22.** 20; C. **1906.** I. 1223). Die Methoden von MUTHMANN u. BÖHM und von PATTINSON u. CLARKE zur Darst. von Cerverbb. geben ein sehr reines Prod. Oxydation mit $KMnO_4$ nach DROSSBACH u. BÖHMs Vorschrift ist der schnellste und beste Weg zur Gewinnung fast reiner Prodd. *Lanthan* u. *Didym* können durch fraktionierte Krystallisation der Oxalate aus starker HNO_3 geschieden werden, aber der Prozeß ist nicht vorteilhaft. *Lanthan* wird am besten nach einer Modifikation der AUER v. WELSBACHschen Methode (fraktionierte Krystallisation der Ammoniumnitratdoppelsalze) erhalten, welche gleichzeitig die Trennung

von *Neodym* und *Praseodym*, der Hauptbestandteile des ehemaligen Didyms, bewirkt. Nach 110 Fraktionierungen wurden Lanthan, Praseodym und Neodym in ziemlicher Reinheit erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 64. 2/3.) POSNER.

Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Chromsäure und Kaliumoxyd mit Schwefelsäure.* Löst man $K_2Cr_2O_7$ in h. W. u. versetzt die Lsg. mit einem Vielfachen des Chromsalzes an H_2SO_4, so erhält man unter verschiedenen Bedingungen aus demselben Ansatz verschiedene Salze, da hier nicht nur die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe, sondern auch die Konzentration der Lsg. u. die Temperatur während der Krystallisation in Betracht kommen. Dargestellt wurden die folgenden Salze: $K_2OCrO_3SO_3$, $K_2O.2CrO_3SO_3.2,5H_2O$, $K_2O.3CrO_3SO_3.3H_2O$, $2K_2O.3CrO_3SO_3.3H_2O$, $2K_2O.5CrO_3SO_3.4H_2O$, $2K_2O.5CrO_3SO_3.3H_2O$, $3K_2O.5CrO_3.4SO_3.5H_2O$, $4K_2O.5CrO_3.3SO_3.8H_2O$, $5K_2O.9CrO_3.2SO_3.6H_2O$, $6K_2O.9CrO_3.5SO_3.6H_2O$. Diese Körper sind nach Ansicht des Vf. keine chemischen Individuen, sondern isomorphe Gemenge, bezw. Mischkrystalle, da ihre Entstehungsbedingungen auf dem Wege der präparativen Chemie nicht festgestellt werden können. (Apoth.-Ztg. **22**. 247—48. 30/3.; 258. 3/4.) DÜSTERBEHN.

Maurice R. Read, *Einige Experimente mit Chromtrioxyd.* Die Zers. des CrO_3 in einer nichtleuchtenden Flamme ist von einem blendend weißen Aufleuchten begleitet. — Wird CrO_3 vorsichtig im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrom erhitzt, so bleiben im Schiffchen ein grünes, halbgeschmolzenes Pulver in der Mitte, eine purpurfarbene Substanz an den Enden, und zwischen beiden eine Schicht von grünem Cr_2O_3. — Beim Erhitzen in CO_2 entstehen Gase, welche die Bunsenflamme leuchtend machen; der feste Rückstand ist braunrot. — Ähnlich verhält sich CrO_3 in N; es hinterbleibt ein mattblauer, im Innern dunkelgrüner Rückstand. — CrO_2Cl_2 verhält sich in der Bunsenflamme wie CrO_3. — Ebenso verhalten sich die ebenerwähnten Rückstände; der purpurfarbene ist vielleicht das violette Cr_5O_9 oder durch unverändertes CrO_3 gefärbtes CrO_2. (Chem. News **95**. 169. 12/4. [23/3.] 23, Holborn Viaduct, E. C., Chem. Lab. E. G. CLAYTON.) FRANZ.

H. N. Stokes, *Über Ferro- und Ferrisulfide.* Veranlaßt durch die Abhandlung von KONSCHEGG u. MALFATTI (S. 148) berichtet Vf. über die folgenden, schon früher ausgeführten Verss. zum *Nachweis der Existenz von Ferrisulfid*, bei denen Vf. von der folgenden Erwägung ausging. Würde schwarzes Ferrosulfid mit Zinkhydroxyd entsprechend der Gleichung: $FeS + Zn(OH)_2 = Fe(OH)_2 + ZnS$ reagieren, so müßte, wenn die Rk. vollständig ist, ein weißes Prod. entstehen, während aus schwarzem Ferrihydroxyd u. Zinkhydroxyd entsprechend der Gleichung:

$$Fe_2S_3 + 3Zn(OH)_2 = 2Fe(OH)_3 + 3ZnS$$

ein Gemisch von rotem Ferrihydroxyd mit weißem Zinksulfid gebildet werden müßte. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Gefälltes FeS reagiert mit $Zn(OH)_2$ in der Kälte u. bei Siedetemperatur nicht, während bei 160° langsam farbloses Ferrohydroxyd u. Zinksulfid gebildet werden. — 2. Die in den meisten Lehrbüchern enthaltene Angabe, daß Ferrisalze bei der Fällung mit Alkalisulfid in alkal. Lsg. ein Gemisch von Ferrosulfid und Schwefel geben, ist unrichtig. Der gebildete Nd. ist Ferrisulfid. Dieses reagiert mit $Zn(OH)_2$ schon in der Kälte ziemlich schnell, momentan beim Kochen unter B. von $Fe(OH)_3$ u. ZnS. — 3. Alkalipolysulfide fällen Ferrosalze als Ferrisulfid. — 4. Ferrisulfid wird beim Kochen mit W. in $Fe(OH)_3$ u. H_2S zerlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 304—7. März. Washington, D. C., Bur. of Standards.) ALEXANDER.

H. Moissan, *Über eine Eigenschaft des Platinamalgams.* Wird reines Hg mit W. geschüttelt, so trennen sich beide Fll. sofort wieder, sobald das Schütteln unterbrochen wird. Verwendet man jedoch Pt-haltiges Hg, so erhält man nach etwa 15 Sekunden langem Schütteln eine halbfeste M. von Butterkonsistenz, deren Volum dasjenige des Amalgams etwa um das fünffache übersteigt. Diese Emulsion ist gegen Hitze (100°) u. Kälte (—80°) beständig, scheidet aber im Vakuum unter Volumabnahme u. geringer Gasentw. etwas W. ab. Kupfer-, Silber- und Goldamalgam verhalten sich W. gegenüber wie reines Hg. Außer mit W. emulgiert sich das Platinamalgam auch mit H_2SO_4, NH_3, NH_4Cl-Lsg., NaCl-Lsg., Glycerin, Aceton, A., Ä., Terpentinöl, CCl_4, Chlf., nicht aber mit Bzl. Schüttelt man 2 ccm Hg mit 12 ccm W., dem man einige Tropfen 10%ig. $PtCl_4$-Lsg. zugesetzt hat, so erfolgt Emulsionsbildung. Ein mit Na versetztes Platinamalgam bläht sich beim Schütteln mit W. noch auf u. emulgiert sich mit diesem. (C. r. l'Acad. des sciences **144**. 593—94. [18/3.*].) Düsterbehn.

Em. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen.* Durch direktes Zusammenschmelzen von reinem Ni u. Sn hat Vf. drei Legierungen mit 73,64, 83,65 und 92,71% Sn dargestellt. Die erstere Legierung besitzt die Eigenschaft des Tönens nach Art gewisser gewöhnlicher Bronzen; sämtliche drei Legierungen sind nicht magnetisch. Unter der Einw. von HNO_3 liefern diese Legierungen einen metallischen Rückstand von mehr oder weniger krystallinischem Aussehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 639—41. [18/3.*].) Düsterbehn.

Em. Vigouroux, *Über die Natur der aus gewissen Nickel-Zinn-Legierungen isolierten Körper.* Vf. hat die im vorst. Ref. genannten Legierungen der abwechselnden Einw. von h. HNO_3 u. schm. KOH unterworfen u. aus jeder der drei Legierungen ein u. dieselbe *Nickel-Zinn-Verb.* NiSn abgeschieden. Silberweißes, krystallinisches, nicht magnetisches Pulver, D°. 8,44, ber. 7,93, so daß die B. dieses Körpers von einer Kontraktion begleitet ist. Chlor, O u. S. reagieren auf den Körper leicht in der Hitze, bezw. bei Rotglut, konz. oder verd. HCl, H_2SO_4 u. Königswasser lösen ihn völlig auf. HNO_3, schm. Alkalien, Alkalicarbonate und -nitrate sind nahezu wirkungslos. Schm. $KClO_3$ oxydiert den Körper ziemlich leicht. — Die zinnreichste Nickel-Zinnverb. enthält also die beiden Metalle im Verhältnis von 1:2, entsprechend der Zus. NiSn. Sn u. Ni sind in dieser Art von Bronzen in Form einer Verb., nicht aber in Form von festen Lsgg., eutektischen Körpern oder isomorphen Gemischen vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 712—14. [2/4.*].)
Düsterbehn.

Organische Chemie.

Leo Frank Guttmann, *Die Bestimmung von Schmelzpunkten bei niedrigen Temperaturen. II.* Vf. hat nach der früher (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1037; C. **1905**. II. 669) beschriebenen Methode weitere Schmelzpunktsbestst. ausgeführt. Propyl-, Isobutyl- u. Amylalkohol, Isoamyljodid, Baldriansäureäthyl- u. -isoamylester, sowie Essigsäureisobutylester konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Heptan erstarrte nur zu einer weißen, vaselineartigen M. ohne bestimmten F. — *n-Propyljodid*, F. —98,8°. — *Isopropyljodid*, F. —89 bis —91,8°. — *Isobutyljodid*, F. —90,7°. — *Ameisensäureäthylester*, F. —78,9°. — *Essigsäureäthylester*, F. —82,8°. — *Propionsäureäthylester*, F. —72,6°. — *Buttersäureäthylester*, F. —93,3°. — *Essigsäuremethylester*, F. —98,7°. — *Essigsäurepropylester*, F. —92,5°. — *Pentan*, F. —147,5°. — *Hexan*, F. —93,5°. — *Octan*, F. —98,2°. — *Acetaldehyd*, F. —124,6°. — *Aceton*,

—94,6°. — *Methyläthylketon*, F. —85,9°. — *o-Xylol*, F. —27,1°. Der F. bietet ein wertvolles Kriterium der Reinheit. Von den Alkoholen zeigen nur Methyl- und Äthylalkohol FF. u. scheinen reine Substanzen zu sein, während die anderen untersuchten Alkohole wahrscheinlich Gemische verschiedener Isomeren sind. Ihre Derivate, wie die Ester u. Alkyljodide sind augenscheinlich reiner. Aus den Alkyljodiden werden sich wahrscheinlich zu Schmelzpunktsbeststimmung geeignete Alkohole darstellen lassen. Die FF. von $C_2H_5O.H$, $C_2H_5.O.C_2H_5$ u. $C_2H_5.Br$ sind praktisch identisch (—117,6°). Die Identität der ersten beiden Substanzen deutet darauf hin, daß H u. C_2H_5 denselben Einfluß auf den F. ausüben. Wenn C_2H_5Br bei —117,6° schmilzt, müßte dann auch HBr denselben F. besitzen. Mit dieser Voraussetzung stimmt genügend überein, daß der F. von HBr von verschiedenen Autoren zu —120° angegeben worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 345—48. März. London, Univ. Coll., the Chem. Lab.) ALEXANDER.

W. Koch, *Die Beziehung der Elektrolyte zum Lecithin und Cephaelin.* Vf. stellte Verss. über die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte an u. benutzte dazu kolloidale *Lecithin- und Cephaelinlsgg.* Er ging von der Voraussetzung aus, daß die Konzentration eines Elektrolyten, welche gerade hinreichend ist, um ein elektronegatives Kolloid zu fällen, in bestimmter Beziehung zu der Lösungstension seiner Ionen steht. Je größer die Lösungstension des Kations ist, desto größer muß die Konzentration sein, welche eine Fällung veranlaßt. Das Anion zeigt in diesem Falle einen auflösenden Einfluß, der zu der Lösungstension in Beziehung steht. Kochsalz würde daher die Fällung des Lecithins durch $CaCl_2$ auf Kosten der auflösenden Wrkg. des Chlorions verhindern. Die größere Empfindlichkeit des Cephaelins gegen eine Fällung durch Kationen erklärt Vf. durch die mehr sauren Eigenschaften desselben. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 53—56. März. [4/2.] WOODs Hole, Mass. Marine Biolog. Lab.) BRAHM.

Gabriel Bertrand, *Über den Sorbierit, einen neuen Zucker aus den Vogelbeeren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. I. 13.) Nachzutragen ist folgendes: Der *Sorbierit* krystallisiert nach WYROUBOW in klinorhombischen Prismen, 0,7015 : 1 : 0,9916, γ = 93° 40′; *Dibenzacetal*, F. unterhalb 190°; *Tribenzacetal*, F. 249°. (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 450—57. April.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Wieland, *Über aliphatische Azo- und Nitrosoverbindungen.* 1. Die Konstitution der Azaurolsäuren. Nach V. MEYER und CONSTAM (LIEBIGs Ann. **214**. 328) lassen sich die *Nitrolsäuren* zu *Azaurolsäuren* reduzieren:

$$2HON:CR{\cdot}NO_2 + 4H_2 = HON:CR{\cdot}N:N{\cdot}CR:NOH + 4H_2O \text{ (I.)};$$

für die Azaurolsäuren kommt ferner noch die Auffassung als *Nitrosohydrazone*, O : N·CR : N·NH·CR : NOH (II.) in Betracht. Erfahrungen, die der Vf. am Dioxyguanidin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1445; C. **1905**. I. 1375) u. in Gemeinschaft mit BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1480; C. **1906**. I. 1741) am Benzoxyamidoxim gemacht hatte, ließen ihn vermuten, daß die *Äthylazaurolsäure* bei der Reduktion der *Äthylnitrolsäure* aus primär gebildetem *Acetoxyamidoxim*, NH(OH)·$C(CH_3)$: NOH, entstehe. In der Tat bildet sich bei der Reduktion der Äthylnitrolsäure in bedeutender Menge Acetoxyamidoxim; letzteres läßt sich aus Acethydroxamsäurechlorid und Hydroxylamin leicht in großer Menge gewinnen:

$$ClC(:NOH){\cdot}CH_3 + 2NH_2OH = NH(OH){\cdot}C(:NOH){\cdot}CH_3 + NH_2OH{\cdot}HCl$$

und durch Alkali zur Äthylazaurolsäure kondensieren.

Unerwarteterweise ist Äthylazaurolsäure den Angaben V. MEYERs entsprechend

sehr widerstandsfähig gegenüber Alkalien, dagegen ist sie sehr empfindlich gegen SS. Das spricht gegen die Konstitutionsformel (I.) und für (II.). Letztere wird bewiesen durch das Verhalten der Äthylazaurolsäure gegen sd. W.: Sie zerfällt damit glatt in N_2O, W. und das farblose, schon von V. MEYER beschriebene *Leukazon*, $CH_3 \cdot C \lessdot {}^{O-N}_{N \cdot NH} \gtrdot C \cdot CH_3$. In allen diesen Rkk. korrespondiert die Äthylazaurolsäure mit den Nitrosolsäuren, welche die Gruppe O : N·C(: NOH)— enthalten. Durch SS. scheint eine teilweise Rückwärtsumlagerung von (II.) in (I.) bewirkt zu werden, wie aus den Zersetzungsprodd. (N_2) zu schließen ist. Für die angegebene Konstitution des Leukazons spricht seine große Beständigkeit u. Ähnlichkeit mit den Tetrazinen und Triazolen.

2. Über Äthylnitrosolsäure u. Äthyloxyazaurolsäure. Dem Verhalten des Dioxyguanidins und Benzoxyamidoxims entsprechend läßt sich auch das *Acetoxyamidoxim* über die unbeständige Azoverb. mit Alkali glatt in *Äthylnitrosolsäure* und *Acetamidoxim* überführen:

$$2CH_3C(:NOH)\cdot NHOH \longrightarrow CH_3C(:NOH)\cdot N:N\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3C(:NOH)\cdot NO + CH_3C(:NOH)\cdot NH_2.$$

Die freie Äthylnitrosolsäure ist nicht isolierbar, die Salze sind beständig. Mit HCl entsteht daraus *Acethydroxamsäurechlorid*, $CH_3CCl(:NOH)$ u. N_2O, mit H_2SO_4 Essigsäure und Hydroxylamin, in beiden Fällen daneben salpetrige S. Bei der Behandlung des Ag-Salzes mit Jod wird NO abgespalten; durch H_2S wird die S. zu Acetoxyamidoxim reduziert. Aus letzterem entsteht sie auch durch vorsichtige Oxydation mit Brom; ferner durch freiwilligen Zerfall des *Nitrosoacetoxyamidoxims*, $CH_3C(:NOH)\cdot N(NO)\cdot OH$, in neutraler Lsg.

Die bei der Behandlung des Acetoxyamidoxims mit Alkali primär entstehende, nicht isolierbare Azoverb. zerfällt nach 3 Richtungen: Mit verd. Alkali bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, wie oben ausgeführt, Äthylnitrosolsäure und Acetamidoxim. Starkes Alkali in der Wärme bewirkt Zertrümmerung des Moleküls unter N_2-Entw. und B. von *Acethydroxamsäure* und *Acetaldoxim:*

$$CH_3C(:NOH)\cdot N:N\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 + H_2O =$$
$$CH_3C(:NOH)OH + CH_3CH(:NOH) + N_2.$$

Starkes Alkali in der Kälte endlich veranlaßt Isomerisierung zur *Azaurolsäure* (s. o.):

$$CH_3C(:NOH)\cdot N:N\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3C(NO):N\cdot NH\cdot C(:NOH)\cdot CH_3.$$

Durch Kombination von Äthylnitrosolsäure und Acetoxyamidoxim erhält man eine *Azoxyverb.*, welche aber nicht isoliert werden kann, sondern rasch zerfällt, und zwar in neutraler oder w. verd. alkal. Lsg. in *Acethydroxamsäure* u. N_2:

$$CH_3C(:NOH)\cdot N_2O\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 + H_2O = 2CH_3C(:NOH)\cdot OH + N_2.$$

Mit k. verd. Alkali entsteht *Acetaldoxim* u. *Nitrosoacetoxyamidoxim:*

$$CH_3C(:NOH)\cdot N_2O\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 + H_2O =$$
$$CH_3C(:NOH)\cdot H + HO\cdot N_2O\cdot C(:NOH)CH_3.$$

Das Alkalisalz des letzteren kann auch durch direkte Nitrosierung des Acetoxyamidoxims gewonnen werden. Arbeitet man in stark alkal. Lsg., so erleidet die unbeständige Azoxyverb. eine analoge Isomerisierung wie die entsprechende Azoverb., es entsteht *Äthyloxyazaurolsäure:*

$$CH_3C(:NOH)\cdot N_2O\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3C(NO):N\cdot N(OH)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3.$$

Die Äthyloxyazaurolsäure gleicht der Äthylazaurolsäure sehr, nur ist sie zer-

setzlicher; durch Reduktion wird sie in diese übergeführt; SS. spalten fast quantitativ in N_2 und Acethydroxamsäure, bezw. Essigsäure u. Hydroxylamin, mit sd. W. entsteht N_2O, W. und *Oxyleukazon*, $CH_3C\left\langle\begin{matrix} O\cdot N \\ N\cdot N(OH) \end{matrix}\right\rangle CCH_3$. — Der Vers., aus Nitrolsäure u. Hydroxylamin einen aliphatischen Diazokörper, $CH_3C(:NOH)\cdot N:NOH$, zu synthetisieren, ergab nur die Zerfallsprodd. N_2 und Acethydroxamsäure.

Experimentelles. 1. Äthylazaurolsäure. Die *Äthylnitrolsäure* wurde im wesentlichen nach den Angaben von V. MEYER (LIEBIGs Ann. **214**. 329) oder von PILOTY und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3105; C. **1902**. II. 1184), letzterenfalls mit ziemlich schlechten Ausbeuten, gewonnen. Zur Darst. der *Äthylazaurolsäure*, $C_4H_8O_2N_4$, diente ebenfalls das ein wenig modifizierte Verf. von V. MEYER. Aus verd. NaOH mit CO_2 gefällt, bildet sie goldgelbe Nädelchen, orangerote Nadeln aus Methylalkohol. Merklich l. in Ä. Mit sd. W. zerfällt sie quantitativ in Leukazon, N_2O und W., mit Mineralsäuren in N_2, Essigsäure, N_2H_4, NH_3 und NH_2OH. Durch H_2S wird sie zu Leukazon reduziert. — *Dibenzoyläthylazaurolsäure*, $C_{18}H_{16}O_4N_4$ = $CH_3C(NO):N\cdot N(COC_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot COC_6H_5$, durch Schütteln der Azaurolsäure mit Bicarbonatlsg. u. Benzoylchlorid. Orangerote Nadeln aus Eg., F. 210° (zers.), swl. in sd. A.

Salzsaures Acetoxyamidoxim, $C_2H_6O_2N_2\cdot HCl$. Zu einer Lsg. von 31 g NH_2OH in 625 ccm CH_3OH werden im Kältegemisch 35 g Acethydroxamsäurechlorid in 35 ccm CH_3OH schnell zugetropft, das abgeschiedene $NH_2OH\cdot HCl$ nach 3 Stdn. abgesaugt, das Filtrat im Vakuum auf 100 ccm eingedampft, mit 60 ccm absol. Ä. versetzt und wieder abgesaugt. Das Filtrat wird mit 50 ccm 25%ig. alkoh. HCl unter guter Kühlung angesäuert, nochmals mit 40 ccm Ä. versetzt, abgesaugt und im Vakuum eingedampft. Der trockne Rückstand wird aus A. umkrystallisiert. F. 156° (zers.), sll. in W., schwerer in A. u. Essigester. Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefblau und reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Die freie Base zers. sich rasch u. explosionsartig; das Chlorhydrat ist ziemlich beständig. $CuC_2H_4O_2N_2 + 2H_2O$, dunkelbraune Krystalle, beim Erwärmen zers. — *Darst. der Äthylazaurolsäure aus Acetoxyamidoxim.* Zu 2,5 g salzsaurem Acetoxyamidoxim in 4 ccm W. werden 7,5 ccm 40%ig. NaOH getropft; die dunkelrote Lsg. wird nach mehrstündigem Stehen in Kältemischung, in Eis und schließlich bei Zimmertemperatur unter guter Kühlung mit 15 g 3,5%ig. Natriumamalgam reduziert und mit der erforderlichen Menge Essigsäure angesäuert. Unterläßt man die Reduktion, so erhält man ein Gemisch der Azaurol- mit der Oxyazaurolsäure. Orangerote Spieße, F. 142° (zers.).

2. Äthylnitrosolsäure und Äthyloxyazaurolsäure. *Äthylnitrosolsäure aus Äthylnitrolsäure.* Die durch Reduktion der Äthylnitrolsäure mit Natriumamalgam erhaltene, durch Ausäthern von Azaurolsäure befreite, schwach essigsaure Fl. wird mit etwas Soda erwärmt, wobei sie tiefblau wird, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 angesäuert u. ausgeäthert. Die gebildete Äthylnitrosolsäure wird der grünblauen Ätherlsg. mit wenig NH_3 entzogen, die blaue Lsg. des NH_4-Salzes mit $AgNO_3$ gefällt. $AgC_2H_3O_2N_2$, braune, krystallinische Fällung, bei 120° zers., auf dem Pt-Blech verpuffend, ll. in konz. NH_3. — Zur Darst. des äthylnitrosolsauren Silbers kann man auch direkt von fertigem Acetoxyamidoximchlorhydrat ausgehen, indem man 5 g davon bei 30° mit 40 ccm 15%ig. Sodalsg. versetzt, 5 Minuten im Wasserbade erwärmt u. weiter verfährt wie oben. Zur Isolierung des gleichzeitig gebildeten *Acetamidoxims* wird die schwach saure Fl. mit Soda eben alkal. gemacht, im Vakuum zur Trockne verdampft, mit k. A. extrahiert. Der Auszug hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum das Acetamidoxim in farblosen Platten, F. 135° unter schwacher Zers. Schmeckt süß. — Lsgg. der *Äthylnitrosolsäure* zers. sich auch beim Eindampfen im Vakuum, geben mit $FeCl_3$ braungrüne Färbung und

scheiden aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod aus. $KC_3H_3O_3N_2$, aus salzsaurem Acetoxyamidoxim mit methylalkoh. KOH und Fällen mit Ä. unter Einhaltung genau angegebener Versuchsbedingungen. Tiefblaue, breite Krystallschuppen. Verpufft heftig bei 207°. Gibt mit Cu-Acetat einen braunen, mit Pb-Acetat einen gelben, mit Mercurosalz einen gelbbraunen, mit Nickelsalzen einen dunkelbraunen Nd. **Mercurisalz**, bernsteingelbe Nadeln. Verhalten gegen HCl u. H_2SO_4 s. o.; mit Essigsäure entsteht wesentlich Acethydroxamsäure. Hydroxylaminchlorhydrat reduziert Cu-Acetat zu CuCl (charakteristische Rk.). — Versetzt man 0,5 g salzsaures Acetoxyamidoxim in 2 ccm W. mit 2 ccm 25%ig. NaOH, so erfolgt unter Braunfärbung und heftiger N_2-Entw. starke Erwärmung, die man mäßigt. Säuert man nach 15 Minuten die gelb gewordene Lsg. mit Essigsäure an, so läßt sich aus der ausgeätherten Fl. mit Cu-Acetat *acethydroxamsaures Kupfer* ausfällen. Das zweite mutmaßliche Spaltprod., *Acetaldoxim*, das in dem Ätherauszug enthalten sein müßte, konnte nicht scharf nachgewiesen werden.

Oxyazaurolsäure, $C_4H_8O_3N_4$. Entsteht bei der Einw. von starker NaOH in der Kälte auf Acetoxyamidoxim (s. o.), gemischt mit Azaurolsäure, und kann aus den Mutterlaugen durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol-W. rein erhalten werden. Zur Darst. mischt man 0,5 g äthylnitrosolsaures Kalium in wenig W. mit 4 ccm 40%ig. NaOH und dann im Kältegemisch mit einer konz. Lsg. von 0,55 g salzsaurem Acetoxyamidoxim. Nach 2-stdg. Stehen, zuletzt bei Zimmertemperatur, säuert man mit Essigsäure an u. reinigt die abgeschiedenen hellgelben Nädelchen mit Ä.-Gasolin. Zers. sich bei 106—108° unter Aufschäumen; sll. in A., ll. in w. W., zll. in Ä., kaum l. in den übrigen Lösungsmitteln. Färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun, gibt die LIEBERMANNsche Rk. In Soda l.; die alkal. Lsg. und auch die in Methylalkohol zers. sich rasch, im letzteren Falle unter B. von N_2O u. Oxyleukazon. Reduziert man in starker Kälte mit Natriumamalgam, so erhält man Azaurolsäure. Mit starker HCl zers. sie sich explosionsartig, auch mit verd. HCl rasch (s. o.). — *Nitrosoacetoxyamidoximnatrium*, $NaC_2H_4O_3N_3 = CH_3C(:NONa)\cdot N(OH)\cdot NO$. Aus äthylnitrosolsaurem Salz u. Acetoxyamidoxim mit 2 Mol.-Gew. NaOH unter Kühlung. Perlmutterglänzende Schuppen, die sich mit sd. W. langsam, beim Ansäuern rasch, über 250° unter Verpuffung zers. Entsteht ferner aus salzsaurem Acetoxyamidoxim mit $NaNO_2$ bei Ggw. von Natriumacetat, außerdem bei der Darst. der Oxyazaurolsäure, wo es aus der essigsauren Mutterlauge auskrystallisiert, u. bei der Einw. von NaOH auf Acetoxyamidoxim. — *Dibenzoyloxyazaurolsäure*, $C_{18}H_{16}O_5N_4 = CH_3C(NO):N\cdot N(OCOC_6H_5)\cdot C(CH_3):NOCOC_6H_5$. Aus der Oxyazaurolsäure mit 3 Mol.-Gew. Soda, und der berechneten Menge Benzoylchlorid. Der schmierige Benzoylkörper wird nach dem Absaugen u. Trocknen mit Ä. verrieben u. aus A. krystallisiert. Goldgelbe Nadeln, F. 157° (zers.). Beständig gegen wss. Alkali, durch alkoh. unter Gasentw. rasch zers. — *Oxyleukazon*, $C_4H_7O_2N_3$. Entsteht beim Kochen der Oxyazaurolsäure mit W. Farblose Krystalldrusen aus A., F. 150° unter schwacher Zers. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung, wird durch $KMnO_4$ zerstört, löst sich in Soda unter Aufbrausen. Bildet mit SS. und Alkalien hygroskopische Salze; das Na-Salz verpufft, ebenso wie das freie Oxyleukazon, beim trocknen Erhitzen. Recht beständig gegen SS., Alkalien u. Reduktionsmittel; es gelang nicht mit Sicherheit, die Substanz zu Leukazon zu reduzieren. (LIEBIGs Ann. 353. 65—105. April 1907. [26/12. 1906.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEISENHEIMER.

A. Hantzsch und **Harold Hibbert**, *Über Additionsprodukte von Trialkylphosphinen, -arsinen und -stibinen.* Eine Koordinationsisomerie, wie sie bei den Trimethylaminderivaten wenigstens indirekt nachgewiesen werden konnte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2161; C. 1905. II. 256), findet sich bei den entsprechenden *Verbb. von P, As und Sb* nicht, wohl deshalb, weil die im Gegensatz zum N schon in

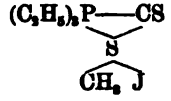
ihren einfachen Halogenverbb. wirklich 5-wertig auftretenden Elemente beide negative Gruppen direkt an sich binden: $(CH_3)_3(P, As, Sb)<^X_Y$. Diese *Dihaloide* und *Rhodanide* verhalten sich elektrochemisch wie echte Salze äußerst schwacher Basen und sind in wss. Lsg. ganz unbeständig, bilden Oxyhaloidsalze, weitgehend aber auch Oxyde oder Hydrate und freie S. Die Basizität dieser Oxyde ist stärker als die des Dimethylsulfoxyds $(CH_3)_2SO$, aber schwächer als die der Anilinbasen u. die des Trimethylamins. Die *Sulfide der Trialkylbasen*, $(CH_3)_3R:S$, wo R = P, As oder Sb, bilden mit Jodmethyl Additionsprodd., deren Beständigkeit beim P am größten, beim Sb am geringsten ist. Der Zerfall wird bei den P-Verbb. durch Alkalien bewirkt, bei den As- u. Sb-Verbb. durch W. im Sinne folgender Gleichung:

$$(CH_3)_3PS \cdot CH_3J + H_2O = (CH_3)_3PO + HJ + HSCH_3.$$

Ob diese Jodmethylate Sulfonium-, $(CH_3)_3P:S<^{CH_3}_J$, oder Phosphoniumsalze, $(CH_3)_3P<^{SCH_3}_J$, sind, ist unentschieden.

Sicher ist in diesem Zusammenhang die Konstitution der Additionsprodd. aus Triäthylphosphin und allen Mono-, Di-, Tri- u. Tetrahalogenderivaten des Methans (A. W. HOFMANN, Proc. Royal. Soc. London **10**. 186. 616; **11**. 291) als Phosphoniumverbb. Analoge Trimethylarsin- und Trimethylstibinverbb. konnten aber nicht erhalten werden. Eine Angabe A. W. HOFMANNs ist dahin zu berichtigen, daß aus CCl_4 und Triäthylphosphin nur *Chlormethintristriäthylphosphoniumchlorid*, $Cl \cdot C[P(C_2H_5)_3Cl]_3$ entsteht, daß das vierte Cl aber sich hier so wenig wie im entsprechenden Triphenylmethanderivat substituieren läßt.

Nicht eindeutig war bis jetzt die Konstitution des *Triäthylphosphinschwefelkohlenstoffs* bestimmt. Vf. ist für die Formel: $(C_2H_5)_3P—C:S$ (mit S-Brücke zwischen P und C) (vgl. auch MEYER-JACOBSON, Lehrb. der organ. Chemie, 1. Aufl. Bd. I. 263; 2. Aufl. Bd. I. 427) und faßt das CS_2-Additionsprod. als betainartiges, inneres Salz der Triäthylphosphoniumhydratdithiocarbonsäure, $HO \cdot P(C_2H_5)_3CS \cdot SH$, auf. Denn Alkalien greifen die Verb. kaum an, HCl aber führt sie unter Zerstörung des an sich farbigen Ringes in ein farbloses, höchst hygroskopisches Chlorhydrat der Triäthylphosphoniumthiocarbonsäure über: $(C_2H_5)_3P—CS$ (mit S-Brücke) $+ HCl = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CS \cdot SH$. Dieses ist in konzentriertsaurer Lsg. beständig, wird aber in wss. Lsg. stark hydrolysiert und beim Kochen unter B. von S u. H_2S zerstört. In neutraler Lsg. bleibt der rotgefärbte Ring der Muttersubstanz unangegriffen, und mit Jodmethyl entsteht ein tief rotgefärbtes Salz. Daß die rote Farbe nicht vom Jod kommt, sondern vom Kation mit dem chromophoren Ring, ergibt sich daraus, daß die entsprechende Cl-Verb. rotgefärbt ist. Als wahrscheinlichste Formel erscheint dem Vf. die nebenstehende.



Viel leichter als in salzsaurer Lsg. zersetzt sich das CS_2-Additionsprod. $(C_2H_5)_3P, CS_2$ beim Erwärmen mit wasserfreien Fettsäuren. Die Zers. verläuft ziemlich kompliziert, es treten aber große Mengen Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3PS$, und als Gas völlig reines Kohlenoxydsulfid auf.

Auch *Phosgen* u. *Thiophosgen* liefern mit *Triäthylphosphin* Additionsprodd. Die gelben *Additionsprodd. mit Senfölen* (A. W. HOFMANN, LIEBIGs Ann. Suppl. I. 36 u. 37) entsprechen zweifellos der Formel: $(C_2H_5)_3P—C:N \cdot C_6H_5$ (mit S-Brücke zwischen P und C) wegen der größeren Affinität des $P(C_2H_5)_3$ zum S als zum N und seiner Unfähigkeit, sich mit Isocyan-

säureester zu vereinigen. Ihre Salze sind gefärbt und bilden sich ohne Ringsprengung: $(C_2H_5)_3P{-}C{:}N{\cdot}C_6H_5HCl$.
$\underbrace{\qquad}_{S}$

Experimentelles: Die *Triäthylphosphinderivate* (Darst., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 160; C. **1906**. I. 738) sind äußerst hygroskopisch und verlieren leicht Halogenwasserstoff, die entsprechenden *Sb-Verbb.* sind beständiger. — *Trimethylstibindibromid*, $(CH_3)_3SbBr_2$ liefert bei Wegnahme eines Br mittels AgO durch Abspaltung von W. direkt *Trimethylstibinoxybromid*, $[(CH_3)_3BrSb]_2O$, aus A. glänzende Nadeln. — *Trimethylarsinbromid*, $(CH_3)_3AsBr_2$. B. aus dem direkt niederfallenden Perbromid durch Behandeln mit Aceton. Alle diese Haloide lassen sich wie freie Halogenwasserstoffsäuren mit NaOH u. Phenolphthalein titrieren. Die freien Oxyde $R_3(Sb,As,P)O$ sind alle hygroskopisch und sehr schwache Basen von derselben Größenordnung. Die Hydrolyse führt überwiegend zu Oxyhaloiden, die dann ihrerseits in noch geringerem Maße hydrolysiert werden. — *Trimethylstibindirhodanid*, $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$. B. durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. des Dichlorids mit alkoh. Kaliumrhodanid. Weiße Krystalle, ll. in organ. Mitteln und h. W., swl. in k. W. *Chlorid-Rhodanide*, $(CH_3)_3Sb(Cl,SCN)$ konnten nicht erhalten werden, die *Jod-* und *Bromcyanadditionsprodd.* sind äußerst unbeständig. — Das *Trimethylstibinjodcyanid* bildet sich in äth. Lsg. bei —20°, riecht aber nach HCN und geht beim Umkrystallisieren in *Trimethylstibinoxyjodid*, $[(CH_3)_3SbJ]_2O$, über. Das analog erhaltene *Triphenylstibinjodcyanid*, $(C_6H_5)_3Sb,CNJ$, war etwas beständiger.

Dimethylsulfiddibromid, $(CH_3)_2SBr_2$. B. aus äth. Lsg. des Dimethylsulfids. Krystalle gelb, Lsg. farblos. Mit HBr titrierbar. In wss. Lsg. völlig hydrolysiert, wie auch das *Dimethylsulfidoxynitrat*, $(CH_3)_2S(OH){\cdot}NO_3$. Die Schwefelbase *Dimethylsulfoxyd*, $(CH_3)_2SO$, ist noch schwächer als die Oxyde der Trialkylphosphine, -arsine u. -stibine. Die basische Natur von *Äthylenoxyd* ist in wss. Lsg. praktisch gleich Null. Die *Sulfide der Trialkylbasen* entstehen direkt aus den Komponenten, aber auch aus den Oxyden u. H_2S am besten, wenn man die alkoh. Lsg. der Dibromide mit 2 Mol. Kaliumäthylat zersetzt, etwas Ä. hinzufügt und das Filtrat mit H_2S sättigt. — *Trimethylstibinsulfid*, $(CH_3)_3SbS$, aus A., F. 168° unter Zers. Die *Jodmethylate der Sulfide* bilden sich aus den Komponenten bei mehrstdg. Stehen, sind farblos, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Die wss. Lsgg. reagieren neutral. — *Triäthylphosphinsulfidjodmethylat*, $(C_2H_5)_3PS,CH_3J$, F. 123°, zersetzt sich langsam beim Kochen mit W. unter B. von etwas Mercaptan und einer sauren Lsg. Bei 25° zeigt es dieselbe Leitfähigkeit wie Triäthylsulfoniumjodid. Auf Zusatz von Alkali, auch unter 0°, tritt sofort Zers. unter Entfärbung ein, die freie Base zerfällt in Mercaptan u. Triäthylphosphinoxyd. — *Trimethylarsinsulfidjodmethylat*, $(CH_3)_3AsS,CH_3J$, aus h. A. weiße Nadeln, F. 180° unter Zers. Schon beim Auflösen in W. zers. es sich unter B. von Mercaptan. — *Trimethylstibinsulfidjodmethylat* ist noch zersetzlicher, so daß seine B. nur indirekt nachzuweisen war.

Mit *Tetrachlormethan* reagiert *Triäthylphosphin* selbst in äth. Lsg. fast explosionsartig unter B. von *Chlormethintristriäthylphosphoniumchlorid*, $Cl{\cdot}C[P(C_2H_5)_3Cl]_3$, sehr hygroskopisch. — *Pt-Salz*, $2Cl{\cdot}C[P(C_2H_5)_3Cl]_3,3PtCl_4$. — *Brommethintristriäthylphosphoniumbromid*, $Br{\cdot}C[P(C_2H_5)_3Br]_3$. B. analog wie bei den entsprechenden Cl-Verbb. Mit NaOH und Phenolphthalein lassen sich in der stark sauren, wss. Lsg. des Chlorids 2 Mol. HCl titrimetrisch nachweisen, so daß folgende Spaltung angenommen werden muß:

$$Cl{\cdot}C[P(C_2H_5)_3Cl]_3 + 2H_2O = ClCH_2{\cdot}P(C_2H_5)_3Cl + 2P(C_2H_5)_3O + 2HCl.$$

Das Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorid wurde auch in der Tat aus der wss. Lsg. des Chlormethintristriäthylphosphoniumchlorids in Form seines ll. Pt-Salzes

isoliert. — *Triäthylphosphinschwefelkohlenstoff*, $\begin{array}{l}P(C_2H_5)_3 \\ | \quad\quad\quad\quad > S \\ CS\text{———}\end{array}$ (*Triäthylphosphonium-thiocarbonsäureanhydrid*), rotes Additionsprod. Mol.-Gew. in Nitrobenzol bestimmt 160—178 statt 194. Das *salzsaure Salz*, $ClP(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$, erhält man beim Überleiten von völlig trockenem HCl-Gas über das feste, rote Additionsprod. als farblose M. Die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen langsam unter B. von S und H_2S. Mit Alkalien entsteht wieder die rote Verb. — Das *Jodmethylat*, $(C_2H_5)_3P$—CS, CH_3J (P und CS über S verbunden), entsteht unter starker Wärmeentw. aus den Komponenten. Dunkelrot, F. 96—97°. Die rote, wss. Lsg. reagiert neutral, hat die Leitfähigkeit eines Salzes, zers. sich aber ziemlich rasch, mit NaOH sofort. Spaltungsprod. der freien Base sind Mercaptan, S, H_2S, Triäthylphosphinoxyd und CO_2. Essig-, Propion- und Buttersäure zers. die Verb. $(C_2H_5)_3PCS_2$ schon bei gelindem Erwärmen unter B. von Triäthylphosphin u. Kohlenoxysulfid, daneben entstehen noch S-haltige Öle, Kp. 120—180°. Vf. benutzt diese Zers. zur Reindarst. des Kohlenoxysulfids COS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1508—19. 27/4. [25/3.].) LEIMBACH.

R. Stollé, *Zur Kondensation von Formaldehyd mit Hydrazinhydrat.* Fügt man Hydrazinhydrat (1 Mol.) unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung zu Formaldehyd ($^4/_5$ Mol.) in 40%$_0$ig. Lsg., dampft die Lsg. ein und fällt die wss. Lsg. des Rückstandes mit A., so erhält man ein weißes, amorphes Pulver, das, ohne zu schm., unter Feuererscheinung verpufft. Dieses Prod. stellt ein polymeres *Formalhydrazin*, $(CH_2:N \cdot NH_2)_x$, dar; seine Formel ist wahrscheinlich, entsprechend der Zus. seines Silbernitratdoppelsalzes, zu verdreifachen. Die Verb. ist verschieden von dem von DUDEN u. SCHARFF (LIEBIGs Ann. **228**. 239) beschriebenen Triaminotrimethylentriamin. Das Formalhydrazin ist ll. in W., wl. in h. A., unl. in Ä., reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. u. geht beim Eindampfen seiner wss. Lsg. teilweise in wasserunl. Formalazin über. — $(CH_4N_2)_3 \cdot 2AgNO_3$. Weißes Pulver, verpufft beim Erhitzen; l. in NH_3 und w., verd. HNO_3; zers. sich beim Aufbewahren unter B. von Acetamid. — Entsprechende $AgNO_3$-Salze liefern auch andere Aldehydhydrazine, wie *m-Nitrobenzalhydrazin*, $C_7H_7O_2N_3$. — $C_7H_7O_2N_3 \cdot AgNO_3$. Weißes Krystallpulper, verpufft beim Erhitzen, l. in A. auf Zusatz von NH_3 oder HNO_3; gibt in alkoh. Suspension mit H_2S das Nitrobenzaldazin vom F. 194°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1505—7. 27/4. [19/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Frank E. Weston u. Henry R. Ellis, *Zersetzung des Chloralhydrates durch Natriumhydroxyd.* Zur Best. des *Chloralhydrates* wird dieses bekanntlich durch NaOH zers. Läßt man nun, wie vielfach vorgeschrieben, die Zers. durch Einw. sd. Alkalis erfolgen, so findet man zu niedrige Resultate, falls das entstehende $CHCl_3$ durch glühendes CaO zers. wird, zu hohe durch Best. des Alkaliverbrauches. Diese Tatsache erklärt sich durch partielle Zers. des $CHCl_3$ in der Hitze. Bis 50° ist die Zers. gering, bei Anwendung von Na_2CO_3 noch geringer. Beim Einfließen des Alkalis in eine w. Lsg. von Chloralhydrat verflüchtigt sich Chloral zum Teil; in der umgekehrten Anordnung wird um so mehr $CHCl_3$ zers., je schwieriger es sich aus dem Reaktionsgemisch entfernen kann. (Chem. News **95**. 210—11. 3/5. Polytechn.-Chem. Lab. Regent Str.) FRANZ.

Rud. Wegscheider u. Erich Frankl, *Über abnorme Reaktionen, insbesondere bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze.* Theoretischer Teil; von **Rud. Wegscheider**. Bedeutet S die Formel eines Anions, M ein Metall, A eine

Alkylgruppe, Hl ein Halogen, daher SM ein Salz, AHl ein Halogenalkyl, MHl ein Halogenmetall und SA einen Äther oder Ester, so ist MS + AHl —> MHl + SA die Reaktionsgleichung für die *B. von Äthern oder Estern aus Salzen u. Halogenalkylen.* Nach dieser Gleichung führt die Rk. nicht zur B. freier SS. Bisweilen sind aber Ergebnisse erhalten worden (meist bei Ggw. von Alkoholen oder W.), welche auf die B. von freier Säure bei dieser Rk. hinweisen. So sind bei Ggw. von Alkoholen nicht die normalen Reaktionsprodd. erhalten worden, sondern Stoffe, von denen bekannt war, daß sie bei Einw. von Alkoholen auf die freien SS. entstehen; die normalen Reaktionsprodd. konnten durch Ausschluß von W. u. A., in manchen Fällen auch durch Anwendung von niedrigerer Temp. erhalten werden: z. B. entstanden aus Methyljodid und Salzen von o-Aldehydcarbonsäuren nicht die normalen Carbonsäureester, sondern bei Ggw. des A. nicht selten die ψ-Ester, die auch aus Alkoholen u. freien Aldehydcarbonsäuren entstehen. Vf. führt hier, wie auch bei den weiter angegebenen Gruppen von abnormen Rkk. Beispiele an. — Bei Einw. von Alkyljodiden auf die sauren Salze von unsymm. zweibasischen SS. ist überwiegend die Entstehung von *a*-Estersäuren (vgl. WEGSCHEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4329; C. **1903**. I. 318) zu erwarten. In Ggw. von Alkoholen (bes. bei höherer Temp.) erhält man nicht selten die *b*-Estersäuren, die normalerweise bei Einw. von Alkoholen (bes. in Ggw. von Mineralsäure) auf die freien SS. entstehen. — Bei Einw. von Alkyljodiden auf saure Salze bei Ggw. von Alkoholen wurde häufig auch die B. von Neutralester beobachtet; hier kommen die Einw. des Alkohols auf die gebildete Estersäure oder auf entstandene freie S., manchmal katalytisch beschleunigt durch Anwesenheit von gebildeter HJ, ferner die Rk. des Alkyljodids mit dem freien Carboxyl nach X COOH + AJ —> XCOO + HJ in Betracht. — Bei p-Sulfobenzoesäure wird nicht bloß ein abnormes Reaktionsprod. gebildet, sondern auch Metall durch H ersetzt. — In manchen Fällen führt die Einw. von Methyljodid auf neutrale Salze zweibasischer SS. zu Estersäuren, jedoch zu jenen Estersäuren, die auch aus den sauren Salzen mit Methyljodid entstehen. — Endlich gibt es Fälle, in denen (gänzlich oder teilweise) Ersatz des Metalles durch H als Ergebnis erscheint. Das kann z. B. als nachgewiesen gelten, wenn nach der Einw. von Methyljodid auf neutrale Ag-Salze durch Ausziehen mit Lösungsmitteln, in denen Silbersalze fast unl. sind, freie Säure oder Estersäure in Lsg. geht und die Säure nicht erst bei der Aufarbeitung durch Verseifung entstanden ist.

Mögliche Ursachen der Säurebildung. Die Säurebildung bei Einw. von Alkylhalogenen auf Salze selbst in wss. Lsg. kann nicht auf Änderung der Hydrolyse beruhen. Zwar kann infolge der Rk. (B. der starken Halogenwasserstoffsäuren) die Konzentration der H˙-Ionen steigen. Ist in der Gleichung:

MS + AHl —> MHl + SA

MS das Salz einer schwächeren S., so wird die Lsg. von MS weniger H˙-Ionen (oder mehr OH′-Ionen) enthalten, als Lsg. von MHl. Aber die B. einer erheblichen Menge freier S. kann hierdurch nicht erklärt werden, denn die verwendeten Salze waren entweder Salze starker Basen (Alkalisalze) oder von Basen, deren Halogensalze swl. sind und durch W. nicht zers. werden (Silber, Blei). Im ersteren Falle kann höchstens der durch MS hervorgebrachte Überschuß von Hydroxylionen verschwinden, aber wegen der Neutralität von MS nicht ein Überschuß von H˙-Ionen entstehen; im zweiten Falle kann die Konzentration der H-Ionen nicht über die der gesättigten Lsg. von MHl zukommenden steigen; diese ist wegen der Schwerlöslichkeit gering. Das gilt für rein wss. Lsgg., noch weniger kann in wasserhaltigen, alkoh. Lsgg. eine erhebliche Säurebildung durch Hydrolyse bewirkt werden. Somit kann die Säurebildung nicht durch Einw. der Alkyljodide auf die Salze

selbst erzeugt werden. Als andere Ursachen kommen bei Ggw. von W. oder Alkoholen in Betracht:

I. Die Verseifung der gebildeten Ester durch W., bei Sulfosäuren auch durch Alkohol nach $SA + H_2O \longrightarrow SH + AOH$, bezw. $SA + AOH \longrightarrow SH + A_2O$. Diese Verseifung kann jedoch in der großen Mehrzahl der Fälle keine erhebliche Rolle spielen.

II. Die Einw. von Alkylhalogenen auf Alkohole nach:

$$AOH + AHl \longrightarrow HHl + A_2O.$$

III. Die Einw. von Alkylhalogenen auf W. nach: $AHl + H_2O \longrightarrow HHl + AOH$ oder: $2AHl + H_2O \longrightarrow A_2O + 2HHl$.

Die beiden letzten Rkk. sind wohl hauptsächlich in Betracht zu ziehen; sie sind für sich allein als Ursache ausreichend, wenn längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt worden ist, nicht ausreichend (wenn man ihre Wirkung unabhängig von anderen verlaufend ansieht) bei Rkk., die bei mäßiger Temperatur stattgefunden haben. Die zum Studium dieser Ursachen von **Erich Frankl** angestellten Verss. hatten folgendes Ergebnis:

Bei Einw. von Methyljodid auf organische Silbersalze bei Ggw. von Methylalkohol oder W. tritt in der Regel B. von freier S. ein, und zwar in größerem Maße als bei Einw. von Methyljodid auf Methylalkohol oder W. ohne Zusatz von Silbersalzen. In der Mehrzahl der Fälle (Silbersalze der Essigsäure, Phthalonsäure, Camphersäure, Benzoesäure) ist die Säurebildung bei Ggw. eines wasserhaltigen Methylalkohols größer als bei Anwendung von reinem Methylalkohol. Beim essigsauren Silber tritt die Säurebildung (bei Zimmertemperatur oder 55°) nur in Ggw. von W. (neben Methylalkohol oder Aceton), aber nicht bei Ggw. von Methylalkohol allein in erheblichem Umfang ein. Bei 3-nitrophthalsaurem Silber hängt der Betrag der Säurebildung nicht stark davon ab, ob der Methylalkohol wasserhaltig ist oder nicht. — Es ist also ein spezifischer Einfluß des im Silbersalz enthaltenen Säureradikals vorhanden und die Säurebildung ist (rein empirisch) durch die Gleichung: $SM + AHl + AOH \longrightarrow SH + MHl + A_2O$ auszudrücken. — Die Ergebnisse können als katalytische Beschleunigung der Rk. zwischen Methyljodid und Methylalkohol oder W. durch die Silbersalze aufgefaßt werden, indem man die Rkk.: $AHl + A_1OH \longrightarrow AA_1O + HHl$ (katalytisch beschleunigt durch das Silbersalz) und: $MS + HHl \longrightarrow MHl + SH$ annimmt.

Zur theoretischen Erklärung dieser Säurebildung greift Wegscheider auf die Annahme einer kontinuierlichen Reihe von Zwischenformen (Monatshefte f. Chemie **21**. 380; 382; Ztschr. f. physik. Ch. **38**. 306) vom Beginn der Einw. zwischen der zur Rk. erforderlichen Zahl von Molekeln bis zur Vollendung der Rk. zwischen diesen Molekeln zurück. Die Zwischenformen sind in der Regel von existenzfähigen chemischen Individuen verschieden. Die Einw. der Halogenalkyle auf Salze wird wohl in erster Linie durch das Streben nach B. der Halogenmetalle bewirkt. Die Annäherung der Halogenalkylmolekeln erfolgt wohl in der Weise, daß das Halogenatom sich dem Metallatom nähert und mit ihm in Wechselwrkg. tritt; in B. begriffenes Halogenmetall trennt also gewissermaßen Säureradikal und Alkyl. Wird das im Entstehen begriffene Halogenmetallmolekel rasch verdrängt, so steht der B. des normalen (durch Austausch von Metall gegen Alkyl entstehenden) Esters oder Äthers nichts im Wege. Ist das nicht der Fall, so stößt die B. des normalen Esters auf ein Hindernis. In diesem Zeitpunkt sind Alkyl und Säureradikal durch das Halogen, bezw. Metall nicht mehr oder nur schwach gebunden, sie sind in einem annähernd freien Zustand, dem Status nascendi. Kann nun das freie Alkyl oder Säureradikal rasch eine andere Rk. eingehen, so wird ein normaler Rotationsverlauf möglich, es tritt eine Ausweichreaktion (Bischoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**.

2479; **32.** 1749; C. **97.** II. 1143; **99.** II. 246) ein. Schematisch kann diese Rk. in folgender Weise gedacht werden, wo ausgezogene Striche normale Valenzbindungen in chemischen Verbb., punktierte Linien durch beginnende Wechselwrkg. gelockerte Bindungen bedeuten, während zwischen den durch eckige Klammern eingeschlossenen Atomen oder Atomgruppen die Herst. einer neuen Bindung im Zuge ist:

I. A—Hl + M—S ⟶ A······[Hl M]······S,

normale Rk.: II. A······[Hl M]······S ⟶ Hl—M + A—S.

Hindert [Hl M] die Vereinigung von A und S derart, daß A leichter einen Wasserstoff einer anderen Molekel verdrängt, so tritt ein:

II. A······[Hl M]······S + XH ⟶ ······[Hl M]······S + AX + H······,
III. ······[Hl M]······S + ······H ⟶ Hl—M + H—S.

Reagiert das Metallsalz in ionisierter Form, so ist I. zu ersetzen durch:

A—Hl + M· ⟶ A······[Hl M·] (⟶ A· + MHl).

Der Komplex A······[Hl M·] (oder das Ion A·) kann sich dann sowohl mit dem Säureion des Metallsalzes, als mit anderen vorhandenen Molekelarten umsetzen.

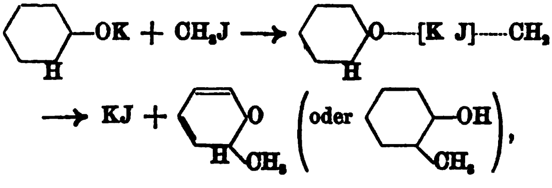
Für die Säurebildung nimmt Wegscheider nun folgendes an: Das Alkyl im status nascendi, welches sich nur langsam mit dem Säureradikal vereinigen kann, reagiert auch mit dem W. oder A. Diese Rk. liefert den H, der mit dem Säureradikal die freie S. liefert. Deshalb muß sowohl die Natur des Metalles, als die des Halogens auf die Säurebildung von Einfluß sein, da die Behinderung der normalen Rk. von beiden abhängen muß. Bei gleichem Metall u. Halogen muß aber auch die Natur des Säureradikals (wie experimentell gefunden) und die des Alkyls von Einfluß sein; die Stärke der Behinderung der normalen Rk. durch das sich bildende Halogenmetall muß von der Konfiguration des Säure- und Alkylrestes abhängen.

Abnorme Reaktionen zwischen Metallsalzen und Halogenalkylen. Die „Ausweichreaktion" muß nicht immer darin bestehen, daß Alkyl im status nascendi mit A. oder W. reagiert; es kann auch mit dem Säurerest selbst reagieren, so z. B. daß es an einer anderen Stelle als am Sitze des Metallatoms eintritt oder umgekehrt der Säurerest in das Alkyl an einer abnormen Stelle, wenn diese Rkk. rascher verlaufen als die normale.

So verläuft die Methylierung der Phloroglucincarbonsäure folgendermaßen:

$$m\,X{<}^{H_3}_{COOAg} + m\,CH_3J \longrightarrow m\,X{<}^{H_3}_{COO\cdots[Ag\ J]\cdots CH_3} + X{<}^{H_3}_{COOCH_3}$$
$$\longrightarrow m\,AgJ + m\,X{<}^{H_3}_{COOH} + X{<}^{(CH_3)m}_{COOCH_3},$$

die Kernalkylierung der mehrwertigen Phenole durch Alkyljodid und Kali:



die Entstehung von Nitrokörpern aus Silbernitrit, von sulfosauren Salzen aus

Alkalisulfiten (unter Annahme der symm. Formel der Sulfite), von Sulfosäureestern aus Silbersulfit, von Isonitril aus AgCN und Alkyljodiden:

$$\begin{gathered}
O{=}N{-}O\cdots[Ag\ J]{-}A \longrightarrow AgJ + O{=}N(A){=}O,\\
KO{-}SO{-}O{-}[K\ J]{-}A \longrightarrow KO{-}SO(A){=}O + KJ,\\
A\cdots[J\ Ag]\cdots O{-}SO{-}O{-}[Ag\ J]{-}A \longrightarrow AgJ + O{=}SO(A){-}O\cdots[Ag\ J]\cdots A\\
\longrightarrow 2\,AgJ + O{=}SO(A){-}OA,\\
N{\equiv}C{-}[Ag\ J]{-}A \longrightarrow ANC + AgJ.
\end{gathered}$$

Daß aus KCN u. Alkyljodiden Nitrile entstehen, wäre darauf zurückzuführen, daß das sich bildendende KJ der normalen Rk. einen kleineren Widerstand entgegensetzt als AgJ.

Die Ausweichrk. kann auch so stattfinden, daß Alkyle und Säureradikale sich polymerisieren, z. B. bei Einw. von Natriummercaptid auf Dibrommalonsäureester:

$$\left.\begin{matrix}AS\cdots[Na\ Br]\\ AS\cdots[Na\ Br]\end{matrix}\right\rangle C(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow A_2S_2 + 2\,NaBr + [C(CO_2C_2H_5)_2]_2.$$

Ist neben dem Salz die freie S. vorhanden, so kann das Alkyl mit der freien S. unter B. des normalen Esters oder Ä. reagieren, so daß das normale Prod. das Ergebnis einer Ausweichrk. ist (z. B. bei der hauptsächlich normalen Alkylierung von Phloroglucin mit CH_3J und Na-Methylat):

$$\begin{gathered}
XO\cdots[KJ]{-}CH_3 + XOH \longrightarrow XO\cdots[K\ J]{-} + XOCH_3 + \cdots H\\
\longrightarrow XOH + XOCH_3 + KJ.
\end{gathered}$$

Andere abnorme Reaktionen. Ist die normale Rk.:

$$\underset{\alpha\ \beta}{AHB} + CD \longrightarrow BC + \underset{\alpha\ \beta}{AHD},$$

wo α und β Stellungsbezeichnungen sind, so ist das allgemeine Schema einer abnormen Rk.:

$$\begin{gathered}
\underset{\alpha\ \beta}{AHB} + CD \longrightarrow \underset{\alpha}{AH}\cdots[B\ C]{-}D \longrightarrow \underset{\alpha}{AH}\cdots[B\ C]{-} + {-}D\\
\longrightarrow \underset{\alpha}{AD}\cdots[B\ C]{-} + {-}H \longrightarrow BC + \underset{\alpha\ \beta}{ADH}.
\end{gathered}$$

Statt H kann auch ein anderes leicht verdrängbares Atom oder Radikal da sein. So kann die WALDENsche Umkehrung folgendermaßen aufgefaßt werden:

$$de + a\overset{b}{\underset{c}{C}}H \longrightarrow d{-}[e\,a]{-}\overset{b}{\underset{c}{C}}H \longrightarrow {-}[e\,a]\cdots\overset{b}{\underset{c}{C}}d + \cdots H \longrightarrow + H\overset{b}{\underset{c}{C}}d.$$

Diese Betrachtungen haben, wie WEGSCHEIDER am Schluß hervorhebt, den einen Mangel, daß aus der Grundvorstellung ohne Hinzufügung weiterer Annahmen nicht abgeleitet werden kann, in welchen Fällen und in welchem Umfang abnorme Rkk. auftreten müssen; aber sie zeigen, daß abnorme Rkk. mit Hilfe von Übergangszuständen, die ein unvermeidliches Postulat der Atomtheorie sind, begreiflich u. daher mit der Strukturchemie auch ohne die Annahme von Zwischenprodd. mit bestimmter Strukturformel vereinbar sind.

Experimenteller Teil von **Erich Frankl.** Versuche über die bei der Veresterung von Silbersalzen mit Alkyljodid auftretenden Säuremengen. Die Verss. bilden die Grundlage der im theoretischen Teil wiedergegebenen Betrachtungen. Es wurde zuerst *die Rk. von Methyljodid mit Methylalkohol und W.* bei Zimmertemperatur und bei 55° studiert, dann die gleiche Rk. bei Ggw. von Ag-Salzen, wie dem der *Essigsäure*, *Phthalonsäure*, *Camphersäure*,

Benzoesäure und *α-Nitrophthalsäure*; bei den letzteren 3 SS. wurde auch die Verseifbarkeit der Methylester und Estersäure durch W. in Ggw. von Methylalkohol gemessen. (Monatshefte f. Chemie **28**. 79—114. 24/3. [10/1.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Otto Schmidt, *Beiträge zur Spektrochemie des Stickstoffs.* In Fortsetzung seiner Messungen physikochemischer Konstanten organischer Stickstoffverbb. (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2459; **38**. 200; C. **1903**. II. 559; **1905**. I. 600) bestimmt Vf. die Molekularrefraktionen M_D und die Molekulardispersionen $M_\gamma—M_\alpha$ einer Reihe von N-Verbb., besonders von Säureamiden: *Formamid*, $D^{20,0}_4$. 1,1394, $n_D^{20,0}$. 1,44719, M_D 10,575, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,34. — *Carbaminsäuremethylester*, F. 54,2°, Kp_{14}. 81,5 bis 82,5°, Kp_{760}. 177°, $D^{55,6}_4$. 1,1361, $n_D^{55,6}$ 1,41253, M_D 16,45, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,83. — *Carbaminsäureäthylester*, F. 49°, Kp_{760}. 184°, $D^{52,0}_4$. 1,0560, $n_D^{52,0}$ 1,41439, M_D 21,06. — *Carbaminsäureisobutylester*, F. 64—65°, Kp_{760}. 206—207°, $D^{76,2}_4$. 0,9556, $n_D^{76,2}$. 1,40978, M_D 30,32. — *Carbaminsäureisoamylester*, F. 64°, Kp_{760}. 220°, $D^{70,6}_4$. 0,9438, $n_D^{70,6}$ 1,41754, M_D 34,95. — *Isobutylformamid*, Kp_{19}. 111°, $D^{20,0}_4$. 0,9105, n_D^{20} 1,43786, M_D 29,155, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,83. — *Isoamylformamid*, Kp_{10}. 123,5—124°, $D^{20,0}_4$. 0,9013, n_D^{20} 1,44133, M_D 33,775, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,94. — *Formanilid*, F. 47°, Kp_{11}. 166° (S. 523 derselben Arbeit gibt Vf. 156° an), $D^{17,3}_4$. 1,1437, $n_D^{17,3}$ 1,59012, M_D 35,773. — *Formylanthranilsäuremethylester*, F. 42—43°, Kp_{18}. 169,8—170°, $D^{37,4}_4$. 1,2334, $n_D^{37,4}$ 1,57776, M_D 48,15. — *Methylcarbaminsäuremethylester*, äußerst unangenehmer, fruchtartiger Geruch, Kp_{14}. 64—65°, D^{20}_4. 1,0656, n_D^{20} 1,41549, M_D 20,955, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,56. — *Methylcarbaminsäureäthylester*, $Kp_{14,5}$. 79,8—80,6°, $D^{18,0}_4$. 1,0087, $n_D^{18,0}$ 1,42004, M_D 25,59. — *Äthylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{14}. 74—75°, D^{20}_4. 0,9813, n_D^{20} 1,42192, M_D 30,385, $M_\gamma—M_\alpha$ 0,78. — *Isobutylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{15}. 95—96°, D^{20}_4. 0,9432, n_D^{20} 1,42879, M_D 39,620, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,04.

Isoamylcarbaminsäureäthylester, Kp_{14}. 101—102°, D^{20}_4. 0,9322, n_D^{20} 1,43256, M_D 44,235, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,12. — *Phenylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{14}. 152°, $D^{20,4}$. 1,1064, $n_D^{20,4}$ 1,53764, M_D 46,62. — *Isoformanilidomethylester*, Kp_{14}. 83—84°, $D^{22,5}_4$. 1,0347, $n_D^{22,5}$ 1,53821, M_D 40,82. — *Isoformanilidoäthylester*, Kp_{28}. 107—108°, D^{20}_4. 1,0051, n_D^{20} 1,52787, M_D 45,62, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,23.

n-Dipropylformamid, Kp_{14}. 96—97°, D^{20}_4. 0,8897, n_D^{20} 1,43883, M_D 38,215, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,08. — *Diisobutylformamid*, Kp_{15}. 109—110°, D^{20}_4. 0,8727, n_D^{20} 1,44097, M_D 47,54, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,34. — *Diisoamylformamid*, Kp_{17}. 139—140°, D^{20}_4. 0,8663, n_D^{20} 1,44458, M_D 56,833, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,54. — *Phenylmethylformamid*, Kp_{15}. 128—129°, D^{20}_4. 1,0948, n_D^{20} 1,55890, M_D 39,88, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,00. — *Phenyläthylformamid*, Kp_{14}. 89,5 bis 91°, D^{20}_4. 1,0549, n_D^{20} 1,54129, M_D 44,475, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,05. — *Diäthylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{14}. 62—63°, D^{20}_4. 0,9276, n_D^{20} 1,42057, M_D 39,575, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,00. — *Diisoamylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{14}. 129—130°, D^{20}_4. 0,8835, n_D^{20} 1,43398, M_D 67,55. — *Phenylmethylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{18}. 127—128°, D^{20}_4. 1,0741, n_D^{20} 1,5156, M_D 50,34, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,02. — *Phenyläthylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{14}. 130—130,5°, D^{20}. 1,0436, n_D^{20} 1,50573, M_D 54,95, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,10. — *Nitrosodipropylamin*, Kp_{22}. 104—105°, D^{20}_4. 0,9163, n_D^{20} 1,44458, M_D 37,72. — *Nitrosodiisoamylamin*, Kp_{19}. 137—137,5°, D^{20}_4. 0,8339, n_D^{20} 1,44811, M_D 56,37, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,68. — *Nitrosomethylanilin*, Kp_{18}. 120,9—121,5°, D^{20}_4. 1,1277, n_D^{20} 1,57688, M_D 40,03, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,68. — *Nitrosoäthylanilin*, Kp_{18}. 119,5—120°, D^{20}_4. 1,0874, n_D^{20} 1,55977, M_D 44,61.

Nitrosomethylanthranilsäuremethylester, Kp_{12}. 176—177°, $D^{18,8}_4$. 1,2107, $n_D^{18,8}$ 1,55219, M_D 51,21, $M_\gamma—M_\alpha$ 2,87. — *Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester*, Kp_{18}. 60°, D^{20}_4. 1,2105, n_D^{20} 1,44236, M_D 25,81, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,22. — *Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{18}. 65,2°, D^{20}_4. 1,1224, n_D^{20} 1,43632, M_D 30,67, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,40. — *Nitrosoäthylcarbaminsäuremethylester*, Kp_{18}. 56—58°, $D^{19,2}_4$. 1,1208, $n_D^{19,2}$ 1,43549,

M_D 30,76. — *Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester*, Kp_{15}. 69—70°, D^{20}_{4}. 1,0707, n_D^{20} 1,43223, M_D 35,28, $M_\gamma—M_\alpha$ 1,55. — *o-Nitroanisol*, Kp_{19}. 101—102°, D^{20}_{4}. 1,2540, n_D^{20} 1,56204, M_D 39,58. — *Anthranilsäuremethylester*, Kp_{12}. 126,6, $D^{18,6}_{4}$. 1,1682, $n_D^{18,6}$ 1,58435, M_D 43,28. — *Anthranilsäureäthylester*, Kp_{14}. 137,7°, D^{20}_{4}. 1,1174, n_D^{20} 1,56455, M_D 48,07, $M_\gamma—M_\alpha$ 3,62. — *Methylanthranilsäuremethylester*, Kp_{16}. 134 bis 135°, $D^{12,8}_{4}$. 1,1348, $n_D^{12,8}$ 1,58395, M_D 48,66. — *N-Methyl-o-amidobenzaldehyd*, $D^{11,8}_{4}$. 1,1092, $n_D^{11,8}$ 1,62773, M_D 43,18.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor: Die Mol.-Refr. nimmt in den untersuchten homologen Reihen (für aliphatische *Formylamine*, *Urethane*, *Nitrosamine*) für eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 um eine völlig konstante Größe, r_D 4,663, zu. Dieser Wert ist wesentlich höher als der von CONRADY berechnete (4,603).

Für die Säureamide wird die Atomrefraktion des Stickstoffs, indem dieselbe zunächst als einzige Variable betrachtet wird, aus obigen Zahlen (und aus dem BRÜHLschen Werte für die tertiären Säureamide) berechnet. Es zeigen sich Schwankungen im Werte von r_D für N von 2,45 für primäre aliphatische Amide bis 3,00 für tertiäre Säureamide. Danach ist also die so berechnete Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs von der Art des Säurerestes abhängig. Sie ist bald größer, bald kleiner als in den entsprechenden Aminen.

Die optischen Konstanten von N u. der NO_2-Gruppe für *Anthranilsäurederivate* und *o-Methylamidobenzaldehyd* sind viel höher als die der entsprechenden nichtsubstituierten Verbb., und die Dispersion erreicht hier Werte, die sie sonst nur in Verbb. mit 4 Doppelbindungen hat. Diese Erscheinung hat BRÜHL durch die Annahme zu erklären versucht, daß allgemein die Gruppierung ROC—C=C—N·R'R'' die spektrochemischen Konstanten erhöhe. Diese Auffassung ist unrichtig, denn in der homologen Reihe der *Anthranilsäureester* wächst die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Mol.-Refr., u. zugleich werden die Verbb. stärker basisch und farbiger. Alle diese Erscheinungen lassen sich dadurch erklären, daß hier, ähnlich wie nach HANTZSCH bei den alkylierten Nitranilinen, tautomerisierbare Verbb. im Sinne der nebenstehenden Schemas vorliegen.

$$C_6H_4{<}{}^{COR}_{NR'R'} \rightleftharpoons C_6H_4{<}{}^{CR—}_{NR'R''}{>}O$$

Löst man das gelbe *o-Methylamidobenzaldehyd* in SS., so sind die Lsgg. farblos, indem offenbar Rückbildung der nichtchinoiden Form stattfindet. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 513—40. 28/3. [Jan.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

H. Wieland, *Zur Kenntnis der Nitriloxyde.* Die vom Vf. (S. 797) geäußerte Ansicht, daß bei der *B. der Knallsäure* (II.) *aus Methylnitrolsäure* (I.) intermediär *Formonitriloxyd* (III.) entsteht, welches sich dann zum Oxim des Kohlenoxyds isomerisiert, teilweise aber auch zu *Ameisensäure* u. *Hydroxylamin* aufgespalten wird, hat sich jetzt durch die Beobachtung stützen lassen, daß bei der in Rede stehenden Umwandlung der Methylnitrolsäure neben salpetriger S. auch *Cyansäure* (IV.) gebildet werden kann:

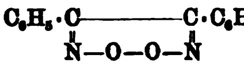
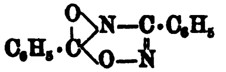
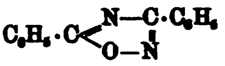
(I.) H·C(:N·OH)(NO$_2$) ⟶ (III.) HC : N : O

↙ ↓ ↘

(IV.) O:C:NH (II.) C:N·OH H·COOH + NH$_2$·OH.

Die ersten Angaben über das *Benzonitriloxyd* rühren von WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2199) her, der diese Verb. beim Zersetzen von *Benzhydroxamsäurechlorid*, C_6H_5·C(:N·OH)·Cl, mit Soda als stechend riechendes Öl erhielt, das sich sofort zum *Diphenylglyoximperoxyd* (V.) polymerisierte; Vf. hat das Benzonitriloxyd

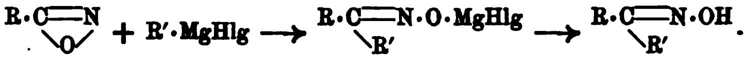
nunmehr in reiner Form isoliert, durch Mol.-Gew.-Best. die Formel C_7H_5ON sichergestellt und auch das Verhalten eingehend untersucht. — Die den *„Nitriloxyden"* bisher meist zugesprochene Formel $R\cdot C:N:O$ ließ erwarten, daß diese Verbb. andere Substanzen, besonders solche basischer Natur, mit Leichtigkeit additionell aufnehmen würden; dies ist jedoch — bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens — nicht der Fall: Weder mit NH_3, noch mit Anilin, Phenylhydrazin, Halogen,

V.  VII.  IX. 

PCl_5 oder HCl trat Rk. ein; Vf. glaubt deshalb, daß den „Nitriloxyden" die auch schon von WERNER in Betracht gezogene Formel VI. zu geben sei, die sie als *innere Anhydride der Hydroxamsäuren* erscheinen läßt:

$$R\cdot C\left\langle{}^{OH}_{N\cdot OH}\right. = H_2O + (VI.)\ R\cdot C\left\langle{}^{O}_{N}\right. .$$

Mit dieser Formel steht ihre leichte Reduzierbarkeit zu *Nitrilen* ebenfalls im Einklang, sowie auch das *Verhalten gegen Alkylmagnesiumsalze*, mit welchen sie *Ketoxime* liefern:



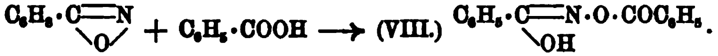
Da jedoch bei der GRIGNARDschen Rk. aus den Nitriloxyden auch *Nitrile* und *Ketone* gewonnen werden, so glaubt Vf., daß die Organomagnesiumverbb. zum Teil auch reduzierend wirken, worauf dann eine gewisse Menge der so entstehenden Nitrile in der von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1217; C. **1902**. I. **299**) angegebenen Weise mit dem Alkylmagnesiumsalz Ketone und NH_3 bildet. — Das Benzonitriloxyd aus dem Nitril durch Oxydation mit CAROscher S. oder anderen Mitteln zurück zu erhalten, gelang nicht. — Die charakteristischste Rk. der Nitriloxyde ist ihre außerordentlich leicht eintretende *Polymerisation zu Glyoximsuperoxyden*, die beim Aufbewahren der Verbb. für sich bereits nach wenigen Minuten, in neutralen Solvenzien erst nach etwas längerer Zeit, bei Ggw. von Alkalien aber wiederum sehr bald einsetzt; in sauren Medien, wie sie z. B. bei der *Selbstzers. der Hydroxamsäurechloride* vorhanden sind, tritt ebenfalls sehr rasch Polymerisation ein, doch erhält man unter diesen Bedingungen die mit den Glyoximsuperoxyden isomeren *Oxoazoxime*, z. B. aus Benzhydroxamsäurechlorid das schon von WIELAND u. BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1486; C. **1906**. I. 1741) erwähnte *Dibenzenyloxoazoxim* (VII.).

Zur *Darst. des Benzonitriloxyds* suspendiert man 2 g *Benzhydroxamsäurechlorid* in 20 ccm W., fügt unter starker Kühlung 10 ccm 14%ig. Sodalsg. hinzu, schüttelt 3 Minuten und preßt dann das krystallinisch erstarrte Öl auf kalt gehaltenem Ton ab. Die so gewonnenen Nädelchen verwandeln sich schon bei +15° in ein leicht bewegliches, stechend, halb senföl-, halb nitrilartig riechendes Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, sich hierbei aber größtenteils polymerisiert. — Beim Aufbewahren für sich ist das Nitriloxyd in weniger als 1 Stunde nahezu vollständig in *Diphenylglyoximsuperoxyd* (V.) übergegangen; durch Erhöhen der Temperatur oder Zufügen von etwas Alkali läßt sich diese Umwandlung noch beschleunigen; in äth. Lsg. erscheinen die ersten Krystalle dagegen erst nach etwa 2 Stunden, in wss. Lsg. sogar noch etwas später; der zeitliche Verlauf der Polymerisation ist mithin nicht unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. — Schüttelt man die äther. Lsg. mit konz. HCl, so tritt Spaltung in *Benzoesäure* und *Hydroxylamin* ein, während Diphenylglyoximsuperoxyd unter den gleichen Bedingungen nicht ver-

ändert wird. — Die Reduktion des Nitriloxyds zum *Benzonitril* geht beim Eintragen von Zinkstaub und Eg. in die feuchte äth. Lsg. rasch und quantitativ vor sich.

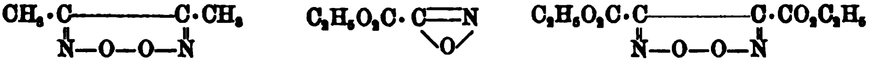
Läßt man eine trockene Ä.-Lsg. von Benzonitriloxyd in eine äth. $CH_3 \cdot MgJ$-Lsg. eintropfen, so scheidet sich unter Aufsieden eine undeutlich krystallinische Doppelverb. ab, die, nach $^1/_2$-stdg. Kochen mit Eiswasser + verd. HCl zers., an NaOH *Acetophenonoxim* abgibt, während *Acetophenon* und etwas *Benzonitril* im Ä. gel. bleiben. — Analog wurden aus Benzonitriloxyd und Äthylmagnesiumjodid *Propiophenon* und dessen *Oxim* erhalten, während mit Phenylmagnesiumbromid *Benzophenonoxim* entstand.

Überläßt man Benzhydroxamsäurechlorid im verschlossenen Gefäß sich selbst, so verflüssigt es sich bei 25—30° unter HCl-Entw. innerhalb einiger Tage; nach Verlauf von 2 Wochen ist die M. jedoch wieder erstarrt und besteht nunmehr aus *salzsaurem Dibenzenyloxoazoxim* (VII.) und wenig *Dibenzhydroxamsäure* (VIII.), deren Entstehung auf eine Anlagerung von Benzoesäure an Benzonitriloxyd zurückzuführen ist:

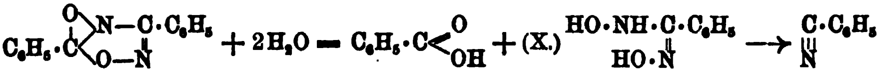


Das Dibenzenyloxoazoxim bildete nach dem Umlösen aus A. Nadeln vom F. 134° unter Zers.; bei der Reduktion ging es glatt in bei 109—110° schm. *Dibenzenylazoxim* (IX.) über. — Im Gegensatz zu den isomeren Glyoximsuperoxyden sind die Oxoazoxime ausgeprägte Basen; so erhält man beim Einleiten von HCl-Gas in die

XI. XII. XIII.



wasserfreie äth. Lsg. des Dibenzenyloxoazoxims das Oxoniumsalz $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$, welches bei 161° unter Zers. schm. — Auch mit Ferricyanwasserstoffsäure wurde ein krystallinisches Oxoniumsalz gewonnen. — Außer durch Reduktion, läßt sich dem Oxoazoxim auch durch PCl_5 das isoliert stehende O-Atom entziehen, und zwar ebenfalls unter B. von Dibenzenylazoxim. — Von Alkalien wird das Oxoazoxim bereits in der Kälte im Sinne des Schemas:

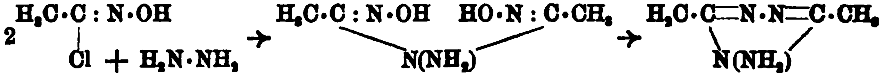


gespalten; man erhält hierbei *Benzoesäure* und als Spaltungsprod. des *Benzoxyamidoxims* (X.) Benzonitril.

Eine Reihe von Verss., die Vf. anstellte, um noch weitere Nitriloxyde darzustellen, führten nicht zum Ziel. Als er das *Acethydroxamsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot Cl$, für welches im nachstehenden Ref. eine bequeme Darstellungsmethode beschrieben ist, unter starker Kühlung mit Soda behandelte, bildete sich nur in geringer Menge ein hellgelbes Öl, welches auch nur zum Teil aus *Dimethylglyoximsuperoxyd* (XI.), d. h. dem Polymeren des zu erwartenden *Acetonitriloxyds*, bestanden haben dürfte; die Hauptmenge des Prod. war jedoch eine S. der wahrscheinlichen Formel $CH_3 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, deren Entstehung auf eine HCl-Abspaltung zwischen 2 Mol. des Hydroxamsäurechlorids zurückzuführen wäre. Hiermit stimmt überein, daß das Salz der neuen S. sich mit $FeCl_3$ zwar nur wenig färbte und auch kein unl. Cu-Salz lieferte, daß aber nach dem Erwärmen der wss. Lsg. die charakteristischen Rkk. des acethydroxamsauren Na leicht zu erhalten waren. — Das aus *Chloroximinoessigester*, $Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$, zu erwartende Nitriloxyd XII. verriet sich zwar durch seinen charakteristischen Geruch, war aber nicht

zu fassen, da es sich außerordentlich rasch zum *Glyoximperoxyddicarbonsäureester* (XIII.) polymerisierte. — Mit dem Nitriloxyd XII. müßte das von SCHOLL u. SCHÖFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 876; C. **1901**. I. 1145) beschriebene „*Oxalesternitriloxyd*“ identisch sein, doch machen es die Eigenschaften dieser Verb. wenig wahrscheinlich, daß sie ein Nitriloxyd ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1667—76. 27/4. [30/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Heinrich Wieland, *Über Acethydroxamsäurechlorid.* Diese Verb. ist von PILOTY u. STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3114; C. **1902**. II. 1184) zuerst in der Weise rein dargestellt worden, daß sie Acetoxim mittels Chlor in asymm. Chlornitrosoäthan überführten u. letzteres dann in Ä. der spontanen Isomerisation überließen: $CH_3 \cdot CH : N \cdot OH \longrightarrow CH_3 \cdot CHCl(NO) \longrightarrow CH_3 \cdot CCl(:N \cdot OH)$; ihr Verf. läßt sich jedoch, wie Vf. zeigt, erheblich vereinfachen. — *Darst. des Acetaldoxims:* Eine Lsg. von 325 g Hydroxylaminchlorhydrat in 300 ccm W. wird mit einer solchen von 255 g Soda in 600 ccm W. vermischt; dann tropft man unter starker Kühlung 200 g Acetaldehyd + 100 g W. ein, sättigt nach 15-stdg. Stehen mit NaCl, schüttelt mit $1^1/_2$ l Ä. 8-mal aus, trocknet mit $CaCl_2$ und dest. den Ä. an der Kolonne ab. Ausbeute an bei 112—114° sd. Oxim 80% der Theorie. — *Darst. des Acethydroxamsäurechlorids:* Man löst 10 g *Acetaldoxim* in 40 ccm 5%ig. HCl, leitet unter starker Kühlung 12 g Cl ein, schüttelt nach 1-stdg. Stehen in der Kälte 2-mal, dann nach Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ noch 8-mal mit Ä. aus, wäscht die äth. Extrakte mit wenig W., trocknet mit $CaCl_2$ und verdampft den Ä. im Vakuum bei höchstens 25°. Der im Kältegemisch erstarrende Rückstand besteht aus 14 g Acethydroxamsäurechlorid. — Letzteres ist in freiem Zustande nicht haltbar, während aus den Lsgg. in Ä. oder A. erst nach mehreren Tagen sich große Platten von *Hydroxylaminchlorhydrat* ausscheiden. — Das Acethydroxamsäurechlorid ist infolge der großen Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate zur *Charakterisierung von Aminen und Phenolen* sehr geeignet, wobei es vor dem Acetylchlorid wegen seiner Beständigkeit gegen W. und A. den Vorzug verdient. — Aus Acethydroxamsäurechlorid und *Hydrazin* (in stark gekühlter alkoh. Lsg.) entstand an Stelle des erwarteten Hydrazokörpers $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ das sog. *Dimethyldihydrotetrazin*, welches auf Grund der Arbeiten BÜLOWs jedoch als *3,5-Dimethyl-4-amino-1,2,4-triazol* aufzufassen ist u. sich in folgender Weise bilden dürfte, wobei eine Verdrängung der HO·N:-Gruppe des Zwischenprod. durch den Hydrazinrest anzunehmen ist:



Durch salpetrige S. wurde es in das ebenfalls schon bekannte *3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol* (DEDICHEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1851; C. **1906**. II. 254) umgewandelt. — Mit Aminen reagiert das Acethydroxamsäurechlorid leicht unter B. von *Amidoximderivaten*, die auf anderen Wegen nur weniger bequem zugänglich sind. — So entstand mit *Anilin* das *Acetanilidoxim*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Blättchen aus Sprit + wenig W.; F. 121°), u. mit *Phenylhydrazin* das bereits von BAMBERGER beschriebene *Phenylhydrazinoacetoxim*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (irisierende Blättchen aus Sprit; F. 125° unter Zers.; l. in SS. u. fixen Ätzalkalien, unl. in Soda), welches sich mittels $FeCl_3$ zum *Benzolazoacetoxim*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, oxydieren ließ. — Analog wurde mit *p-Phenetidin* das *Acet-p-phenetididoxim*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, erhalten; dieses *Oxim des Phenacetins* krystallisiert aus A. in Tafeln vom F. 148° und färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv carmoisinrot. — Das Chlorhydrat wird aus der alkoh. Lsg. der Base durch alkoh. HCl + Ä. in flimmernden Schuppen gefällt. — Das *Acetylderivat*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$,

bildet sich beim Übergießen der Base mit Acetanhydrid; Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 117—118°; ll.; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. — Läßt man auf eine Suspension von *Na-Salicylat* in A. Acethydroxamsäurechlorid einwirken und filtriert nach 24 Stdn. vom NaCl ab, so gewinnt man das *Oxim der Acetylsalicylsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$; breite Tafeln aus wenig Sprit + etwas W.; F. 100°; in organ. Solvenzien etwas schwerer l. als Salicylsäure und im Gegensatz zu letzterer unl. in Na-Acetat; färbt sich mit $FeCl_3$ rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1676—80. 27/4. [30/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Hans Stobbe, *Die desmotropen Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperaturen.* Um die Zustandsänderungen eines fl. tautomeren Stoffes wie des Acetessigesters, der sich im Sinne des Schemas:

$$CH_3\cdot CO-CH_2-COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3\cdot C(OH)=CH\cdot COOC_2H_5$$

umlagert, auf rein chemischem Wege näher untersuchen zu können, hält Vf. es vor allen Dingen für nötig, die Isomerisierungsgeschwindigkeit der desmotropen Formen zu verkleinern. Die für den vorliegenden Fall in Betracht kommende Rk. mit $FeCl_3$ z. B. ist, wie schon WISLICENUS nur etwas weniger allgemein ausgesprochen hat, nur dann als Diagnostikum bei Tautomeriefällen zu verwenden, wenn die Isomerisierungsgeschwindigkeit der desmotropen Formen unter den gerade obwaltenden Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) klein ist; sie verliert jedoch ihren diagnostischen Wert, wenn die Umlagerungsgeschwindigkeit der Desmotropen groß ist. Ein wichtiges Mittel zur Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nun die Erniedrigung der Temperatur, und Vf. untersucht die Umformungen, die der Ester unter der Einw. verschiedener alkoh. Lösungsmittel, wie Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amylalkohol erfährt, bei —78 bis höchstens —64°. Er sucht folgende Fragen zu beantworten: I. Vollzieht sich die Umlagerung des Ketoesters in der alkoh. Lsg. bei der tiefen Temperatur schnell oder langsam? Kann der Beginn und der zeitliche Verlauf der Isomerisierungsreaktion mit Hilfe der Eisensalzbildung kolorimetrisch verfolgt werden? II. Besteht ein zeitlicher Unterschied in der umlagernden Wrkg. der verschiedenen Alkohole auf Acetessigester?

Es wurden immer zwei Verss. nebeneinander gemacht, indem man einmal in eine 20 Minuten vorher bereitete Lsg. von 1 Millimol Acetessigester in 5 ccm Alkohol eine äth. Lsg. von 1 Millimol $FeCl_3$ tropfen ließ, daneben aber zu 5 ccm Alkohol, die man mit der äth. Lsg. von 1 Millimol $FeCl_3$ vermischt hatte, 1 Millimol Acetessigester setzte. Die beiden ursprünglichen Lsgg. sind hellgelb, werden aber in den nächsten Sekunden nach dem Zusatz infolge beginnender Fe-Enolatbildung hellbraun, um schließlich in deutliches Rötlich überzugehen. Die Verss. zeigen 1., daß in der ersten Lsg. die Rötlichfärbung eher eintritt als in der zweiten, daß also der ungel. Ester ketoreicher ist als der gel., und 2., daß die enolisierende Wrkg. der 4 untersuchten Alkohole mit steigendem Mol.-Gew. wächst oder daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Desmotropen in amylalkoh. Lsg. am größten ist und kontinuierlich kleiner wird in den Lsgg. der niederen Homologen. Das Plus von Enol, welches in der ersten Lsg. durch die 20 Minuten währende, alleinige Einw. des Alkohols gebildet worden ist, findet seinen Ausdruck in der Differenz der Zeiten, die in beiden Lsgg. für die erste erkennbare Enolatbildung nötig sind. Diese Differenz, die also ein Maß für die tautomerisierende Wrkg. des Alkohols ist, beträgt bei Methylalkohol 8, Äthylalkohol 8, Butylalkohol 19, Amylalkohol 32 Sekunden. Das Dissoziationsvermögen der genannten Alkohole nimmt in derselben Reihenfolge ab, wie ihre tautomerisierende Wrkg. wächst. Der Amylalkohol mit kleinster DE. und geringster dissoziierender Kraft enolisiert den Acetessigester am meisten, der stärker dissoziierende Methylalkohol mit großer DE. enolisiert am

wenigsten. (LIEBIGs Ann. **352**. 132—46. 7/2. 1907. [7/11. 1906.] Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Hans Stobbe und **Ernst Müller**, *Molekulargewichtsbestimmung des Acetessigesters in gefrierendem Chloroform.* Auch in Chlf. bei —62° erweist sich Acetessigester monomolekular. Die Molekulargewichtsbest. wurde nach der kryoskopischen Methode gemacht. Als Kühlflüssigkeit diente ein Gemisch fester CO_2 und viel Ä. Das Gefrierrohr ist in nebenstehender Fig. 54 abgebildet. Es hat die übliche Form mit seitlichem Ansatzrohr *A*, ist aber mit einem Mantel *B* umkleidet, in dessen Hohlraum die Luft auf 400 mm Druck gebracht wird. Als Lösungsmittel konnte nur das Salicylidchloroform Anschütz, DRP. 70615, verwendet werden, zur Temperaturbest. diente ein in $^1/_{100}$° geteiltes Pentanthermometer nach BECKMANN, als sehr zweckmäßig hat sich dann noch der von BECKMANN angegebene magnetoelektrische Rührer *C* und *D* erwiesen. Die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Chlf. fand Vf. mit Benzoesäureäthylester im Mittel = 499. (LIEBIGs Ann. **352**. 147—51. 7/2. 1907. [7/11. 1906.] Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

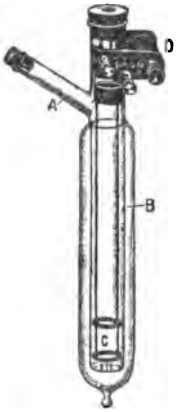


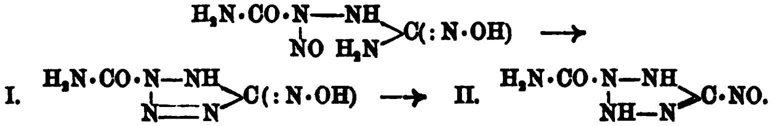
Fig. 54.

P. Pfeiffer, *Chemie der Kohlehydrate.* Fortschritte 1904 bis 1. Oktober 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 553—57. 15/12. 1906. Zürich.) BLOCH.

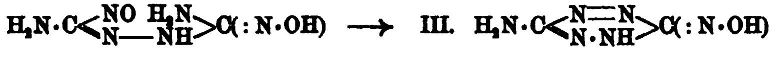
William John Young, *Die aus löslichen Phosphaten durch Hefesaft entstehende organische Phosphorverbindung. Vorläufige Mitteilung.* HARDEN u. YOUNG (Proceedings Chem. Soc. **21**. 189; C. **1905**. II. 347; Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 405; C. **1906**. I. 1625) haben gezeigt, daß bei Zusatz l. Phosphate zu einem Gärungsgemisch von Hefesaft und *Glucose* eine starke Zunahme der CO_2-Entw. beobachtet wird. Dieser Betrag nimmt bald ab, bis ein konstanter Wert erreicht ist, der gewöhnlich dem aus Hefesaft und Glucose allein entwickelten annähernd gleich ist. Hierbei erleidet das Phosphat eine Veränderung und ist nachher nicht mehr durch Magnesiumcitratmischung fällbar. Es wurde vermutet, daß eine Verb. mit der Glucose von der Art eines Phosphorsäureesters entsteht. Hierüber hat Vf. nun eine nähere Unters. begonnen, die zwar noch nicht abgeschlossen ist, über die aber mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von IWANOW (S. 651) schon jetzt berichtet wird.

Aus der Gärungsmischung wurde, nach Entfernung des etwa noch vorhandenen freien Phosphats durch Magnesiumnitrat, mit Bleinitrat ein Bleisalz von der Zus. $C_6H_{10}O_8PPb$ erhalten. Wird dieses in W. suspendiert u. mit H_2S entbleit, so erhält man eine saure Lsg., welche FEHLINGsche Lsg. reduziert und MOHLISCHs α-Naphtholrk. gibt. Sie ist schwach rechtsdrehend und kann mit Phenolphthalein und Alkali ähnlich wie Phosphorsäure titriert werden. Bei Eintrocknen auf dem Wasserbade erhält man eine verkohlte M., welche freie Phosphorsäure enthält und stark nach Caramel riecht, während beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 ein sirupöse M. zurückbleibt, die bald dunkel wird und sich zers. Kocht man die Lsg. einige Stunden, so wird die Verb. langsam hydrolysiert; es entsteht freie Phosphorsäure und eine Verb., die FEHLINGsche Lsg. stark reduziert u. Linksdrehung zeigt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 65—66. 2/3.) POSNER.

Heinrich Wieland u. **Hugo Bauer**, *Bromcyan und Hydroxylamin.* (III. Abhandlung; vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1536; **38**. 1445; C. **1904**. I. 1410; **1905**. I. 1375.) I. Dioxyguanidin und Alkali. Daß bei dieser Rk. sich in erster Phase das unbeständige *Azodicarbonamidoxim*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, bildet, hat Wieland bereits durch die hydrolytische Spaltung des Prod. in *Aminomethylnitrolsäure*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO$, u. *Oxyguanidin*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, wahrscheinlich machen können; bei der Einw. wss. Alkalien auf den Azokörper war jedoch bisher nur das *Azoxydicarbonamidoxim*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N{-}N(O) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, beobachtet worden, dessen Entstehung nunmehr als eine Kondensation zwischen durch Hydrolyse des Azokörpers gebildeter Nitrosolsäure, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO$, und noch unverändertem *Dioxyguanidin*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$, aufgeklärt werden konnte; diese Rk. ist analog der B. von Azoxybenzol aus Nitrosobenzol + Phenylhydroxylamin nach Bamberger. — Wirkt Alkali von bestimmter Konzentration auf das Azodicarbonamidoxim ein, so geht dieser labile symm. Azokörper unter Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung eines H-Atoms in die stabile asymm. Form des *Nitrosohydrazons*, $NH_2 \cdot C(NO):N \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, über, d. h. es vollzieht sich eine Umsetzung, die der inzwischen (S. 1665) von Wieland aufgeklärten B. der *Azaurolsäuren* aus den *Nitrolsäuren* ganz analog ist. Das neue Guanidinderivat der Vff. gehört mithin ebenfalls in die Klasse der Azaurolsäuren und soll deshalb kurz als *Aminoazaurolsäure* bezeichnet werden. Es unterscheidet sich von den wirklichen Azokörpern der Guanidinreihe (Thiele, Liebigs Ann. **270**. 39) durch die Beständigkeit selbst gegen h. Alkalien; wie die ebenfalls alkalibeständigen Nitrosolsäuren ist es dagegen empfindlicher gegen SS. und spaltet mit diesen die NO-Gruppe teilweise in Form von salpetriger S. ab. — Auch bei der *Reduktion der Aminoazaurolsäure* läßt sich die Loslösung dieses Komplexes nicht vermeiden; bei Anwendung von H_2S erhält man glatt die *Hydrazobase*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, die als Oxim schwach saure Eigenschaften aufweist u. als Hydrazoderivat sich leicht (zu einem äußerst unbeständigen, orangeroten Azokörper) oxydieren läßt. Salpetrige S. wandelt die Base in eine explosive dunkelrote Verb. um, die wahrscheinlich ein *Tetrazolabkömmling* ist:



Vff. bevorzugen die Formel II. eines *C-Nitrosodihydrotetrazol-N-carbonamids* an Stelle der desmotropen Isonitrosoformel I., weil so die intensive Färbung, ferner auch die B. von salpetriger S. unter der Einw. von SS. besser zu erklären sind. — Beim Kochen der Aminoazaurolsäure mit Mineralsäuren wird die Hauptmenge unter B. von CO_2, N, NO, NH_3 und $NH_2 \cdot OH$ (wahrscheinlich Spaltstücke des zurückgebildeten Azokörpers) zerstört, und nur ein kleiner Rest geht in ein beständiges Tetrazinderivat (III.):

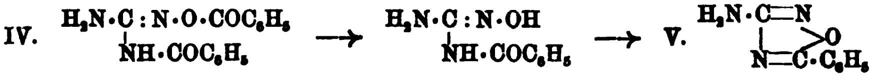


über, das wegen seiner Beziehungen zu den Polymerisationsprodd. des Diazoessigesters von Interesse ist.

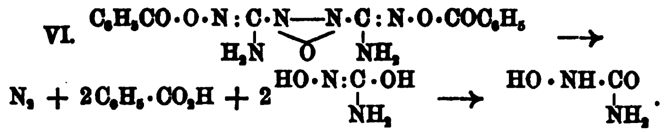
Die *Darst. der Aminoazaurolsäure* gelingt mit einigermaßen befriedigender Ausbeute (25—50% der Theorie) nur unter folgenden Bedingungen: Zu einer stark gekühlten Lsg. von 3 g *Dioxyguanidinbromhydrat* in 10 ccm W. tropft man unter

stetem Schütteln eine Lsg. von 3 g NaOH in 8 ccm Wasser, läßt die blutrote Fl. 6 Stdn. im Kältegemisch und dann 1—2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und säuert nunmehr die jetzt rotorange gewordene, schwach nach NH_3 riechende Fl. unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie oben mit 5 ccm 60%ig. Essigsäure an. Hierbei fällt die Aminoazaurolsäure als gelbes Krystallmehl aus, das sich bei raschem Umkrystallisieren aus h. W. in orangerote, mehrere cm lange Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer verwandelt; zers. sich explosionsartig bei 184°; fast unl. in organischen Solvenzien, ll. in h. W.; Lsg. in Mineralsäuren rotorange, in Alkalien und Ammoniak dunkelorangerot; die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Stehen die freie S. in breiten Tafeln ab; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun; ammoniakal. Ag-Lsg. fällt aus ihr ein ziegelrotes, in verd. NH_3 und HNO_3 wl. Ag-Salz; das dunkelrotbraune Cu-Salz ist in HCl leicht löslich, in Essigsäure und NH_3 unlöslich; aus KJ-Lösung scheidet die Aminoazaurolsäure rasch Jod ab; beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter N-Entwicklung. — Wird in die wässerige Suspension der Säure H_2S eingeleitet und das Filtrat im Vakuum (H-Atmosphäre) bei 30—40° eingedampft, so entsteht in quantitativer Menge das *Hydrazodicarbonamidmonoxim*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$; Nadeln aus wenig h. W. oder verd. A., die sich bei 200° gelb färben und bei 220° völlig zers. sind; unl. in organischen Solvenzien, ll. in sd. W.; l. in SS. u. Alkalien; färbt sich mit $FeCl_3$ tiefrot; das gelatinöse Ag-Salz ist in verd. NH_3 l. und wird bei längerem Stehen schwarz. — Wegen der großen Beständigkeit der Base gegen Mineralsäuren gelang es nicht, sie durch Abspaltung von Hydroxylamin in Hydrazodicarbonamid umzuwandeln; bei der Oxydation mit CrO_3, alkal. Bromlsg. oder HNO_3 bildete sich der zugehörige, äußerst zers. Azokörper. — Mit salpetriger S. wurde das *C-Nitrosodihydrotetrazol-N-carbonamid* (II.) erhalten; leuchtend rote, wl. und leicht zers. M., die durch Schlag und (besonders heftig) beim Erhitzen auf 180—182° explodiert; Lsg. in Alkalien dunkelrot; ammoniakal. Ag-Lsg. fällt ein tiefrotes Ag-Salz; beim Erwärmen mit W., rascher bei Zusatz von SS. oder Alkalien, erfolgt Zers. unter N-Entw. — Erhitzt man die Aminoazaurolsäure mit 18%ig. HCl zum Sieden, so färbt sich die Fl. unter CO_2- u. N-Entw. dunkelgrün, später honiggelb u. scheidet dann das orangegelbe Chlorhydrat des *Isonitrosoaminodihydrotetrazins* (III.) ab, das sich aus viel W. umlösen läßt und sich erst oberhalb 350° zers. — Das Ag-Salz ist ein voluminöser, dunkelroter, nicht explosiver, in HNO_3 unl. Nd.

II. Benzoylierung des Dioxyguanidins. — Da bei Anwendung von Ätzalkalien vollkommene Zers. eintrat, mußte die Rk. in Soda- oder Dicarbonatlsg. durchgeführt werden: aber auch hierbei zerfiel das *Dioxyguanidin*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$, u. zwar in *Aminomethylnitrosolsäure*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO$ u. *Oxyguanidin*, $NH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, die dann ihrerseits benzoyliert, bezw. in anderer Weise weiter verändert wurden. Das *Dibenzoyloxyguanidin* (IV.) ließ sich zwar als solches isolieren, konnte aber nicht verseift werden, da nach Herausspaltung einer Benzoylgruppe Ringschluß zu einem Azoxim (V.) eintrat:



Die Aminomethylnitrosolsäure hatte sich mit noch unverändertem Dioxyguanidin zum weiter oben beschriebenen *Azoxydicarbonamidoxim* vereinigt, das als *Dibenzoylderivat* (VI.) isoliert wurde; charakteristisch für letztere Verb. ist ihr leichter Zerfall mit Ätzalkalien, wobei sich unter N-Entwicklung *Oxyharnstoff* und *Benzoesäure* bilden:



Unter den Prodd. der Benzoylierung des Dioxyguanidins wurde schließlich auch noch *Dibenzhydroxamsäure* nachgewiesen, deren Entstehung auf eine teilweise Zertrümmerung des Dioxyguanidinmoleküls unter Absprengung von Hydroxylamin zurückzuführen ist.

Löst man 15 g *Dioxyguanidinbromhydrat* in 80 ccm W., gibt unter Kühlung 20 g $NaHCO_3$ hinzu und trägt dann unter Schütteln 6 g Benzoylchlorid in 3 Portionen ein, so scheidet sich ein chromgelber, harziger Nd. ab; diesen läßt man 1—2 Tage in Berührung mit verd. Dicarbonatlsg., während man die abgegossene Fl. noch mehrmals mit Benzoylchlorid behandelt, bis sich kein krystallinischer Körper mehr ausscheidet. — Der gelbe Nd. besteht hauptsächlich aus *Dibenzoylazoxydicarbonamidoxim* (VI.); er wird im Vakuum getrocknet und dann mit Ä. verrieben, wobei neben anderen Verunreinigungen viel Dibenzoyloxyguanidin herausgelöst wird; schüttelt man den Rückstand dann noch längere Zeit mit Aceton, so hinterbleibt nunmehr reines Dibenzoylazoxydicarbonamidoxim als mikrokrystallinisches, dunkelgelbes Pulver. Die gleiche Substanz wurde dann auch aus dem reinen Amid dargestellt; Nädelchen aus Eg., die sich bei 155° mit großer Heftigkeit zers. und beim Reiben auffallend stark elektrisch werden; sd. A. oxydiert sich beim Kochen mit der Benzoylverb. zu Aldehyd, aber auch andere Solvenzien zers., wobei Abspaltung von Benzoesäure eintritt. — *Dibenzoyloxyguanidin* und *Dibenzhydroxamsäure*, die sich in den Ätherextrakten vom gelben Benzoylprod. finden, in der Hauptmenge aber den zweiten, krystallisierten Anteil der Benzoylierung ausmachen, lassen sich mittels verd. Sodalsg. trennen. Die aus dem Filtrat durch Ansäuern erhaltene Hydroxamsäure schm. nach dem Umlösen aus A. bei 158°. — Das ungel. gebliebene Dibenzoyloxyguanidin krystallisierte aus A. in Nadeln, die sich bei 162—163° zers.; wl. in Ä., zll. in h. A., Bzl., unl. in W. — Beim kurzen Erwärmen mit Alkalien entstand unter Abspaltung von Benzoesäure *Phenylaminoazoxim* (V.); Nadeln aus Bzl. oder W.; F. 164°; sublimierbar; ll., außer in Lg.; wird von konz. H_2SO_4, sowie beim Kochen mit Soda-Permanganat nicht verändert; gibt — im Gegensatz zum Dibenzoyloxyguanidin — mit $AgNO_3$ in wss.-alkoh. Lsg. ein Ag-Salz, das sich bei 210° zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1680—91. 27/4. [30/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Stelzner.

A. Hantzsch, *Über H. Kauffmanns Fluorescenz- und Auxochromtheorie.* Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Lumineszenzvermögen und chemischer Konstitution u. hält sich entgegen Kauffmann (S. 1115) zu dem Ausspruch berechtigt: Die zweifellos bestehenden Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution sind zurzeit noch so verwickelt, daß die Fluorescenz als Grundlage für Konstitutionsbestst. noch nicht verwertet werden kann, und alle hierauf gegründeten „Beweise" nicht anerkannt werden können. Tatsächlich unrichtig sind die Angaben H. Kauffmanns über angeblich „höchst merkwürdige Unterschiede" im *Fluorescenzvermögen isomerer Benzolderivate*, „deren Erklärung einen wichtigen Punkt der Auxochromtheorie bedeutet". Es fluorescieren nämlich nicht nur die sulfosauren Salze des Hydrochinons, sondern auch die der beiden anderen Dioxybenzole, wenn sie rein genug sind. *Resorcin* wurde vorsichtig in der Kälte sulfuriert u. das *K-Salz* der sich bildenden *Resorcindisulfosäure* sehr oft umkrystallisiert. Seine wss. Lsg. fluoresciert sehr schön grün, wenn auch schwächer als in der Parareihe. Alkali verstärkt zuerst die Fluorescenz, schwächt sie aber bei weiterem

Zusatz. *Brenzcatechin* muß zur Sulfurierung etwa $^1/_2$ Stunde auf 100° erwärmt werden. Das *brenzcatechinsulfosaure K* gibt schwach blau fluorescierende Lsgg., die durch NaOH nicht merklich verändert werden.

Unrichtig ist auch der Satz KAUFFMANNs, daß gleichzeitig vorhandene H-Ionen das Fluorescenzvermögen stören. Wss.-alkoh. Lsgg. des Succinilobernsteinsäureesters und des Hydrochinondicarbonsäureesters behalten bei Ersatz des W. durch gleich viel konz. HCl ihre intensiv grünblaue Fluorescenz fast unverändert bei. Schließlich stellt Vf. noch richtig, daß er selbst (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3098; C. **1906**. II. 1408) die Auffassung des Hydrochinondicarbonsäureesters und seiner Verwandten als Chinonhydroderivate nach chinoider Formel oder von einer ähnlichen Struktur ausdrücklich verworfen hat. Für unerklärbar mittels der Auxochromtheorie hält Vf. die weitverbreitete Existenz farbloser und farbiger Formen, teils von identischer, teils von analoger Zus., die für die Erkenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe von fundamentaler Wichtigkeit sind.

Auf die Theorie der Partialvalenzen eingehend, erinnert Vf. daran, daß man es bei den farblosen echten und den roten chinoiden Nitrophenoläthern in der Tat mit diskontinuierlichen, sprungweisen Zustandsänderungen zu tun hat, daß also eine Theorie, die keine sprungweise sich vollziehenden Umlagerungen kennt, bei der Erklärung dieser Erscheinungen versagen muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1572—77. 27/4. [26/3.] Leipzig.) LEIMBACH.

Richard Willstätter u. Max Benz, *Zur Kenntnis der Azophenole. II.* Bei den zwei Formen des p-Azophenols (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3492; C. **1906**. II. 1649) handelt es sich um Isomerie, die in Lsgg. und Salzen erhalten bleibt. Das Isomerieverhältnis bleibt auch bei den Acetylverbb. erhalten. Zwischen beiden Formen existieren zahlreiche Übergänge, ferner tritt jedes der beiden Isomeren in 2 Modifikationen auf (Unterscheidung der isomeren Formen jeder Modifikation durch KNOEVENAGELs Motoisomerie?). — Die Vff. nennen das in der Hitze entwässerte Prod., sowie die wasserfreien Krystallisationen von α-Azophenol α_1, das bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entwässerte Prod. α_2. α_1 nimmt an feuchter Luft kein W. auf, dagegen absorbiert es schnell NH_3-Gas; α_2 absorbiert 1 Mol. W., reagiert langsamer mit NH_3 und auch mit Ag_2O und geht beim Erhitzen über in α_1. — β_1 nennen die Vff. das Reduktionsprod. von Chinonazin, β_2 das aus α in feuchter, äth. Lsg. oder in konz. schwefelsaurer Lsg. entstandene Isomere. β_1 ist beständig und vermag α in β zu verwandeln; β_2 geht leicht wieder über in α. β verbindet sich, wenn in der Hitze entwässert, an feuchter Luft mit W., α nicht; wasserfreies α zeigt dunkelgrüne, β rote Farbe. Zur Unters. der Isomeren trockneten die Vff. deshalb bei 130° und stellten in feuchter Kammer auf. Gemische von α_1 und β_1 nehmen W. auf im richtigen Verhältnis zur Zus. der Mischungen. Aus Mischungen von α u. β_2 verschwindet allmählich β_2. α-Azophenol bleibt in alkal. Lsgg. unverändert und wird beim Ansäuern wieder als α gefällt. Versetzt man aber die alkal. Lsg. mit einer nicht zu geringen Menge von β_1, so wird α in die stabile Form β_1 übergeführt. — Azophenol ist ll. in konz. H_2SO_4; bei kurzem Stehen (10 Minuten bis 1 Stunde) der Lsg. in reinem Monohydrat werden α_1 und β_1 fast nicht verändert und können mit W. ausgefällt werden (bei längerer Einw. von Monohydrat verwandelt es sich vollständig in Sulfosäure). Auf dieses Verhalten gründet sich die Unters. der Acetylverbb.; bei rascher Hydrolyse mit Monohydrat wird unter den Bedingungen der Hydrolyse die Isomerie der Azophenole nicht beeinflußt. Rascher umlagernd als 100%ige H_2SO_4 wirkt etwas wasserhaltige S., es findet teilweise Umwandlung statt von β in α und von α_1 in β_2.

p-Azophenylacetat, $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N—)_2$; Darst. nach THIELE

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1247; C. **98**. II. 31). In alkal. Lsg.: man nimmt Azophenol in wenig mehr als der erforderlichen Menge sehr verd. NaOH auf und setzt alternierend kleine Portionen von Essigsäureanhydrid und verd. Lauge unter kräftigem Umschütteln zu, bis die Lsg. annähernd entfärbt ist. Gelbe Prismen und Nadeln (aus Eg.), erweichen bei 197°, F. 198—199°, siedet im Vakuum unzers. und erstarrt dann zu gelblichen Prismen; wird von verd. wss. Lauge sehr langsam verseift, fast augenblicklich von konz. alkoh. Kali, ebenso durch konz. H_2SO_4; bei schneller Hydrolyse mit Monohydrat entsteht α-p-Azophenol; Azophenylacetat, mehrmals aus Eg. umkrystallisiert, gleichgültig, ob aus α- oder β-Azophenol, sauer oder alkal. gewonnen, ist also α-Verb. β-Acetylverb. liegt in reiner Form vor in dem in alkal. Lsg. frisch bereiteten Derivat aus β_1, gemischt mit α in der mit saurer Lsg. frisch aus β gewonnenen Substanz; auch die sauer oder alkal. frisch dargestellte Acetylverb. von α enthält einen Anteil von β-Derivat. Das Prod. alkal. Acetylierung von β zeigt etwas tiefere Farbe und schmilzt roh bei 192°. — Durch Acetylieren von β-Azophenol, Umkrystallisieren aus Eg. und Verseifen erhält man also α; mithin ist das eine Methode zur Zurückverwandlung von β in α-p-Azophenol.

p-Azophenolbenzoat, $C_{26}H_{18}O_4N_2$; dargestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN. Rötlichgelbe, stark schillernde Blättchen (aus Bzl. oder Xylol) fast unl. in A. und Ä., unl. in PAe., zll. in h. Bzl. u. Xylol, gibt bei rascher Verseifung mit konz. H_2SO_4, gleichviel ob aus α oder β-p-Azophenol dargestellt, einheitliches α-Azophenol. Verwandelt sich bei 210,5—211,5° in eine trübe Schmelze, die aus fl. Krystallen besteht; bei 249—251° geht sie in eine normale, klare Schmelze über. Die über diesen Umwandlungspunkt hinaus erhitzte isotrope Fl. trübt sich beim Abkühlen wieder bei 251—250° durch die Bildung der anisotropen Fl. — *p-Azoanisol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$; durch Digerieren der alkal. Lsg., der beiden Modifikationen von Azophenol mit Dimethylsulfat entsteht der gleiche Methyläther. Sattgelbe Prismen und Blättchen (aus Methylalkohol), F. 160,5—162,5°, zll. in h. A. und Methylalkohol u. in k. Ä., ll. in Bzl., swl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1578—84. 27/4. [26/3.] Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polyt.) BLOCH.

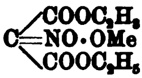
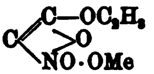
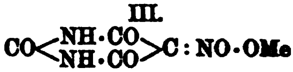
A. Hantzsch, *Über farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen.* Da die Gruppe CO·CH(NO_2) durch Enolisierung leicht in die Gruppe C(OH):C(NO_2) übergehen kann, so müßten die Salze der Nitroketone den Salzen der Nitrophenole vielfach analog sein. In der Tat bilden die farblosen Nitroketone, genau wie die Nitrophenole gelbe und rote Salze, ihre farblosen Salze aber, zu denen bei den Nitrophenolen die Analoga noch fehlen, beweisen deutlich, daß Metalle oder Gruppen OMe keine Auxochrome sind, wie KAUFFMANN aus dem Verhalten der Nitrophenole gefolgert hat. Das *Nitromalonamid* ist selbst farblos, bildet farblose Li-, Na-, K-, NH_4-, Ag- und Hg'-Salz und hat ein farbloses Ion, dasselbe gilt für *Nitromalonester* und *Nitrobarbitursäure*, nur daß ihre Ionen gelb sind, und bei der Nitrobarbitursäure noch das Dimetallsalz gelb erscheint. Auch die *Dimethylnitrobarbitursäure* selbst und ihr NH_4- und Ag-Salz, sowie ihr Aciäther sind farblos, ihre Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-Salze aber und ihr Ion sind gelb. — Das *Phenylmethylnitropyrazolon* ist selbst farblos und ebenso sein Ag- und Hg'-Salz. Das Li-Salz, NH_4-Salz und das Ion sind gelb, das K-Salz gelb (und rot) und das Na-Salz gelb und rot.

Als Ursachen des Auftretens von Körperfarbe kommt jedenfalls nicht wesentlich in Betracht die Stärke des isomerisierten aci-Nitrokörpers. Auch das Krystallwasser hat hier so wenig Einfluß wie bei den Nitrophenolsalzen, einen gewissen Einfluß aber übt die Natur des „farblosen“ Metallatoms aus, u. die positivsten Alkalimetalle zeigen im allgemeinen eine stärkere Neigung zur B. farbiger Salze als das NH_4 und das schwächere Ag und Hg. Daß diese Ursache aber nicht die einzige

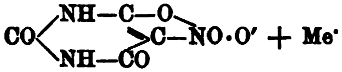
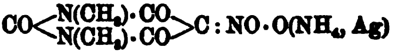
ist, geht daraus hervor, daß die rote Salzreihe des Nitropyrazolons beim Na-Salz viel deutlicher auftritt als bei den Salzen der positiveren Alkalimetalle. Daß sich aus farblosen Salzen gelbe Ionen bilden, erklärt sich wohl damit, daß die gelben Ionen den gelben Salzen analog konstituiert sind, daß also mit der Ionisierung eine Atomverschiebung auftreten kann. Vf. diskutiert dann die Konstitution der farblosen, gelben und roten Salze und formuliert die Umlagerung der farblosen, der leuko-Salze in die chromo-Salze folgendermaßen:

Welchen Formeln die verschiedenen chromo-Salze entsprechen, soll noch nicht entschieden werden.

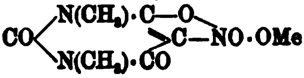
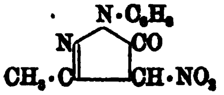
Experimentelles nach Verss. von **A. Salway.** *Nitromalonamid* ist eine ungefähr 30-mal so starke S. als Essigsäure. — *Salze aus Nitromalonsäureester.* — *Ammoniumsalz.* B. in alkoh. Lsg. mit NH_3 erst gelb, dann völlig farblos in Blättchen, F. 150°. — *Kaliumsalz*, $C_7H_{10}O_6NK$. B. 1. Aus konz.-alkoh. Lsg. des Esters mit der berechneten Menge K-Äthylat als tiefgelbe Prismen, F. 154°. 2. Aus dem NH_4-Salz mit überschüssigem K-Acetat in methylalkoh. Lsg. als ganz farblose Krystalle von derselben Form und demselben F. wie die tiefgelben. Bei Verwendung von zu wenig K-Acetat entstehen Mischkrystalle mit NH_4-Salz. — *Ag-Salz.* B. aus sehr konz. Lsg. in dünnen, sternartig gruppierten, farblosen Nadeln, all. in W. und A., rasch schwärzend. Beim Ansäuern wird der freie Ester zurückgebildet. *Pb-Salz*, $C_{14}H_{20}O_{12}N_2Pb$. B. bei längerem Schütteln von PbO und Nitromalonester. Farblos. Der Nitromalonester ist 40-mal so stark als Essigsäure. Die farblosen Salze leiten sich vom Aci-Nitromalonsäureester ab und haben somit die Formel I., die gelben Ionen entsprechen vielleicht der Formel II.

I.  II.  III. 

Salze aus Nitrobarbitursäure. Die Monometallsalze sind alle ebenso wie die S. selbst farblos, die Dimetallsalze sind regelmäßig gelb. Ob die freie S. in festem Zustande ein echter Nitrokörper oder aci-Nitrokörper ist, bleibt unbestimmt. Die Monometallsalze werden echte aci-Nitrosalze sein (Formel III.) und erst in Lsg. zur gelben chromo-Form (Formel IV.) isomerisiert und ionisiert werden. Die gelben Di- und Trimetallsalze sind zweifellos von der chromo-Form abzuleiten.

IV.  V. 

Salze aus Dimethylnitrobarbitursäure in zwei verschieden farbigen Reihen, farblose aci-Nitrosalze (Formel V.) und gelbe chromo-Nitrosalze (Formel VI.). — *NH_4-Salz.* Aus W. anfangs bläuliche, dann aus saurer Lsg. ganz farblose Krystalle. — *Ag-Salz.* B. aus dem farblosen NH_4-Salz nach Umkrystallisieren aus lauem W. farblos erhalten. Zersetzt sich in h. wss. Lsg. — *K-Salz.* Zuerst grünlichgelb, krystallisiert aus schwach saurer Lsg. reingelb. Die grünliche Färbung rührt von einer Spur Dimethylviolursäure her. — *Rb-* und *Cs-Salz*, $C_6H_6O_5N_3Rb(Cs)$, gelbe, dünne Nadeln. — *Trimethylphenylammoniumsalz.* Aus A. gelbe Prismen.

VI.  VII. 

Salze aus Phenylmethylnitropyrazolon (VII.). Das *Nitroketon* selbst (Knorr, Liebigs Ann. **238**. 187; C. **87**. 895) gewinnt man zweckmäßig durch Zusammenkneten von sehr fein gepulvertem Isonitrosophenylmethylpyrazolon in Portionen von 10 g mit 5 ccm konz. H_2SO_4. Aus dem grünlichen Oxydationsprodukt wird das Nitropyrazolon durch überschüssiges NaOH herausgelöst und fällt beim Ansäuern schon fast farblos aus. Das *gelbe Na-Salz*, $C_{10}H_8N_3O_3Na$, entsteht mit 1 Mol. Krystallwasser beim Schütteln einer Ä.-Bzl.-Lsg. des Nitrokörpers mit der berechneten Menge konz. NaOH. Bei 120° wird es wasserfrei und erscheint etwas dunkler. Bei noch stärkerem Erhitzen des erst bei ca. 257° unter Zers. schm. gelben Salzes, glatter noch in sd. Toluol entsteht das *rote Na-Salz*. Es ist wasserfrei, an trockener Luft beständig, wird aber an feuchter Luft in das gelbe, hydratische Salz zurückverwandelt. Das *gelbe K-Salz*, $C_{10}H_8O_3N_3K + H_2O$, wird aus alkoh. Lsg. durch konz. KOH gefällt und krystallisiert aus W. in tiefgelben, seideglänzenden Nadeln. Bei 135° verliert es sein W., das rote K-Salz aber bildet sich erst über 150° u. nicht in sd. Toluol. Das *rote Salz* schm. bei 255° unter Zers. — *Li-Salz*, $C_{10}H_8O_3N_3Li + H_2O$, tiefgelb, zers. sich beim Erwärmen. — *NH_4-Salz*, $C_{10}H_{12}O_3N_4 + H_2O$. B. aus der Lsg. des Nitrokörpers in w. wss. Ammoniak gelb. Wasserfrei, aber gleichfalls gelb entsteht das Salz beim Einleiten von trockenem NH_3 in die Toluollsg. des Nitrokörpers. — *Trimethylaminsalz*, $C_{13}H_{18}O_3N_4 + H_2O$, gelbe Nadeln aus alkoh. Lsg. — *Ag-Salz*, $C_{10}H_8O_3N_3Ag$. B. aus der wss. Lsg. eines Alkalisalzes, völlig farblos, unl. in W. — *Mercurosalz* farblos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1523—32. 27/4. [25/3.].) Leimbach.

A. Hantzsch, *Gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze aus Dinitrokörpern. Dinitroparaffine* isomerisieren sich, ganz anders wie Mononitroparaffine, zu farbigen aci-Dinitrosalzen, die ebenso wie die chromo-Nitrophenolsalze in einer gelben und einer roten Reihe auftreten. Die eine geht in die andere Reihe mit meist außerordentlicher Leichtigkeit über, so daß der Nachweis der Isomerie von gelben und roten chromo-Dinitrosalzen nur indirekt zu liefern war: In den Lsgg. beider Salzarten ist der Dinitrokörper nur monomolekular vorhanden, u. der Dissoziationsgrad bei allen Temperaturen verändert sich in normaler Weise unabhängig von der Veränderlichkeit der Farbe. Daß aber auch Hydratation oder sonstige chemische Änderung die Farbveränderung nicht verursacht, beweist die Existenz von gelben und roten Salzen in festem Zustand.

In der Besprechung der Konstitution der gelben u. roten chromo-Dinitrosalze kommt Vf. auf die im folgenden Schema mitgeteilten drei Strukturmöglichkeiten, deren Zahl sich durch Annahme von Stereoisomerie noch verdoppelt, muß es aber vorläufig unentschieden lassen, welcher Strukturformel die einzelnen chromo-Dinitrosalze entsprechen:

aci-Dinitroparaffinsalze.

leuko-Salze. chromo-Salze.

Die letzte Strukturformel erscheint allerdings wegen des 5-wertigen N etwas bedenklich. Der Vorzug aller dieser speziellen Formeln liegt darin, daß sie zwei wichtige Tatsachen ausdrücken: 1. Bei der Entstehung der chromo-Salze aus den leuko-Salzen wird der wahre „Chromophor“ durch Verb. zweier vorher unverbundenen Gruppen erzeugt. 2. Dieser Chromophor kann in einer gelben u. roten Reihe auftreten. Die chromo-Salze erscheinen nach diesen Formeln als organische Salze der HNO_2, in denen ein O-Atom durch eine „chinoide“ Gruppe ersetzt ist.

Eine wichtige Übereinstimmung der Umlagerungstheorie des Vf. mit den Tatsachen wurde dann darin beobachtet, daß Dinitrokörper von symm. Strukturformel $R \cdot CH<^{NO_2}_{NO_2}$ nur zwei verschiedenfarbige (gelbe und rote) chromo-Salze liefern, während die Dinitrokörper von asymm. Struktur, also mit zwei ungleichwertigen, isomerisierbaren NO_2-Gruppen, je nachdem das Metall an der einen oder andern Gruppe primär fixiert wird, zwei strukturverschiedene Salzreihen erzeugen, in denen wiederum jedes chromo-Salz in zwei verschiedenfarbigen Formen auftreten kann. Im Sinne der allgemeinsten Formel hat man:

chromo-Salze A; gelb und rot.	chromo-Salze B; grün und violett.
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NO_2Me$	$MeO_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NO_2$

B. und gegenseitige Übergänge der vier Salze erfolgen im allgemeinen nach dem folgenden Schema:

p-Nitrophenylnitromethan.
bei gewöhnl. Temperatur — direkte Salzbildung in H_2O-Lsg. — bei tiefer Temperatur

Gelbe Salze (+ H_2O) ← aus H_2O krystallisiert — Grüne Salze (+ H_2O)

mäßig erhitzt ↓ ganz oder zum Teil entwässert — in festem Zustand ↑ hydratisiert

Rote Salze (+ 1/n H_2O) — über 100° → Violette Salze

Die An- oder Abwesenheit von Krystallwasser hat ebenso wie die Natur des Metalls und des asymm. Dinitrokörpers einen mehr oder minder großen Einfluß auf die Beständigkeit, ja sogar auf die Existenzfähigkeit der vier Formen, ist aber ganz unwesentlich für die Art der Farbe. Es gibt also z. B. wasserfreie, gelbe, rote u. violette, sowie wasserhaltige, gelbe, rote und grüne Salze.

Experimentelles. An den Derivaten des sich von Phenyldinitromethan nur durch den Ersatz einer NO_2-Gruppe durch die ebenfalls negative CN-Gruppe unterscheidenden *Phenylcyannitromethans*, $C_6H_5 \cdot CH<^{CN}_{NO_2}$, wurde die Farblosigkeit aller echten aci-Nitrosalze und aci-Nitroäther bestätigt. — *aci-Nitroäther*, $C_9H_8O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CN):NO \cdot OCH_3$. B. bei einige Stunden langem Stehen des mit A. u. Ä. gewaschenen und getrockneten Ag-Salzes mit überschüssigem Jodmethyl, nach Verdünnen mit Ä. und Filtrieren. Farblose Nadeln von angenehmem Geruch, F. 38 bis 39°. Ausbeute 70%. Sehr beständig, mit Wasserdampf fast unzersetzt destillierbar.

Salze aus symm. Dinitrokörpern, $R \cdot CH(NO_2)_2$ (nach Verss. von **Erich Borchers**). Das gelbe Salz aus *Dinitroäthan* färbt sich am Licht sehr rasch dunkel scharlachrot und verliert diese Farbe in der Dunkelheit wieder. Die großen, gelben Nadeln des aus W. krystallisierten Salzes zerfallen schon bei Handwärme unter Knistern in Pulver. Die *verschiedenfarbigen Salze aus Phenyldinitromethan* sind bedeutend beständiger und besser charakterisiert. Das *Phenyldinitromethan* selbst wurde nach Ponzio (Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 494; vgl. C. **1906**. II. 950. 1003) dargestellt, dann aber durch Ausfällen der sauren Verunreinigungen mit NH_3 und Umkrystallisieren aus A. gereinigt. Die Lsgg. des farblosen Dinitrokörpers in allen nicht ionisierenden Medien (Bzl., Chlf., Ä.) sind farblos, die alkoh. und wss. Lsg. aber ist selbst bei großer Verdünnung und namentlich in der Wärme intensiv gelb von chromo-Ionen. Die verd., gelbe Lsg. des Alkalisalzes wird bei 0° mit etwas überschüssiger HCl versetzt, durch Isomerisation:

$$\left(C_6H_5\cdot C{<}^{NO_2}_{NO_2}\right)' + H^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH{<}^{NO_2}_{NO_2}$$

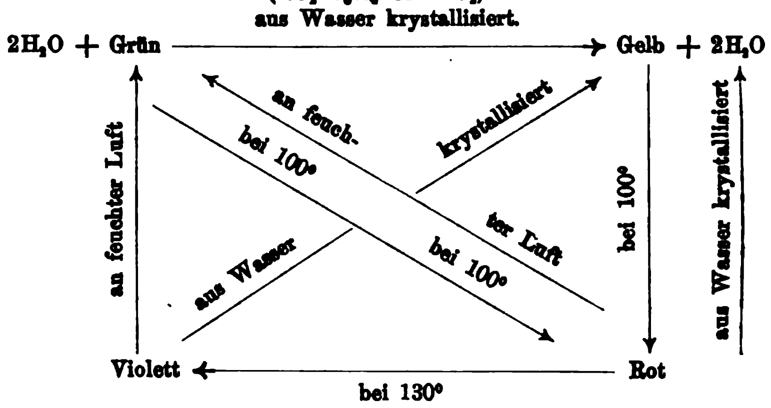
langsam, mit steigender Konzentration der H-Ionen rascher farblos. 1. *leuko-Dinitrosalze*, $C_6H_5\cdot C{<}^{NO_2}_{NO_2Me}$, sind bisher noch nicht in ganz farblosem Zustand isoliert worden, ihre Existenz ist aber angedeutet durch die B. von vorübergehend fast farblosen Salzen beim Zusammenreiben von Nitrokörper mit konz. KOH, und von lichtstrohgelben Salzen bei der Fällung der alkoh. Lsg. des Nitrokörpers mit Na- oder K-Äthylat. Diese letzten Salze sind schwer zu gewinnen, dann aber recht beständig. Ihre wss. Lsg. ist in der Kälte gelb, in der Hitze rot, wie die Lsg. von chromo-Salz. — 2. *chromo-Dinitrosalze*. A. *Gelbe Salze*. B. 1. Aus alkoh. Lsg. durch konz. Laugen in citronengelben Blättchen. 2. Aus den roten Salzen durch Berührung oder Anblasen mit Ä. Das NH_4-Salz wird aus Bzl. oder Ä. mit NH_3-Gas gefällt oder bildet sich beim Auflösen des Nitrokörpers in fl. Ammoniak. — B. *Rote Salze*, im allgemeinen labiler als die gelben. Am beständigsten das *Na-Salz*. B. a) aus festem Dinitrokörper mit konz., wss. NaOH, b) aus alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat bei sofortigem Zusatz von viel Ä., c) aus Bzl.-, Toluol- oder Ä.-Lsg. mit Na-Äthylat, d) beim Abdampfen der h., wss. Lsg. des gelben Salzes, e) aus sd., konz. Lsg. durch sd. Propylalkohol in schönen, metallgrün glänzenden Blättchen. Das nach b) u. c) erhaltene Salz ist rasch filtriert und getrocknet völlig beständig, tief zinnoberrot. Ä.-Dampf schützt es vor Umwandlung, A.-Dampf wandelt es sehr rasch in das gelbe Salz um. Wird das gelbe Salz aber mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge A. erhitzt, so geht es bei höherer Temperatur selbst wieder in das rote Salz über. Bei langsamer Krystallisation aus W. treten nebeneinander, scharf gesondert die gelben, die roten u. bisweilen auch die fast farblosen Salze, die leuko-Salze, auf. Das rote *K-Salz* ist viel weniger beständig als das Na-Salz. B. wie oben unter a) neben viel gelbem Salz und unter b) und c) nur vorübergehend. Beim Abdampfen seiner wss. Lsg. scheidet es sich an den Rändern ab. Das *rote Rb-, Cs- und Li-Salz* ist gleichfalls sehr labil. Das *rote NH_4-Salz* wird aus Toluollsg. im Ä.-CO_2-Gemisch durch Einleiten von NH_3 ölig abgeschieden, liefert aber nur wenig rote, neben viel gelben Krystallen. Besonders bemerkenswert ist die am stärksten bei frisch gefällten Salzen auftretende Tendenz zur wechselseitigen Isomerisation der gelben u. roten Reihe. Die „Modifikationen" erscheinen fast „lebendig", das Abklingen ihrer Beweglichkeit erinnert an „Ermüdung", das allerdings zunehmend sich abschwächende Wiederauftreten der Reaktionsfähigkeit an „Erholung".

Salze aus Piperonyldinitromethan, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH{<}^{NO_2}_{NO_2}$. Darstellung nach PONZIO (l. c.) durch Fällung als NH_4-Salz und Umkrystallisieren aus Lg. rein und völlig farblos erhalten. *leuko-aci-Nitrosalz*, $C_7H_5O_2\cdot C{<}^{NO_2}_{NOOK}$. Darst. durch Ausfällen des Dinitrokörpers in äth. Lsg. durch eine Lsg. von 1K in 2 Mol. A. mit viel absol. Ä. Lichtstrohgelb, bei 60—70° dunkelgelb, in wss. Lsg. tieforangefarben. Das *fast farblose Na-Salz* entsteht wie das des Phenyldinitromethans und ähnelt dem oben besprochenen K-Salz. Die *gelben Salze* sind citronengelb, die *roten* bordeauxrot. Das Na-Salz ist das beständigste der labilen, roten Formen u. umso beständiger, je reiner es ist. Durch Reiben oder durch Berührung mit Alkoholdämpfen geht das rote Salz in die gelbe Form über. Die hellgelben Lsgg. bei 0° und die tieforangefarbenen bei 100° sind Lsgg. echter, monomolekularer, normal dissoziierter Salze.

Gelbe und rote, grüne und violette Salze aus Nitrophenylnitromethanen (nach Verss. von A. H. Salway). Aus *p-Nitrophenylnitromethan*. *Li-Salz*, $C_7H_5O_4N_2Li$ +

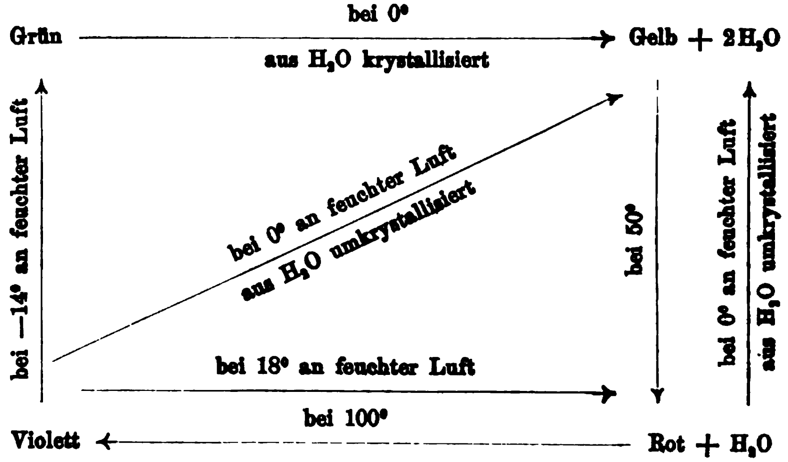
$3H_2O$. B. aus äth. Lsg. beim Schütteln mit konz., wss. Lsg. von Li-Hydrat. Goldgelbe Blättchen, ohne Farbveränderung sll. in A. und W. — *Na-Salz.* a) *Rot.* B. aus Bzl.-Lsg. mit berechnetem Na-Alkoholat. Zus. $C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$. b) *Grün.* B. beim Abkühlen einer verd., wss. Lsg. des Na-Salzes auf etwa —14°. Es wird selbst unter 0° rasch gelb und konnte nicht isoliert werden. c) *Gelb.* B. ohne Zutun aus rotem und grünem Salz. Zus. des lufttrocknen Salzes: $C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$. Bei 100° wird das gelbe Salz rot und verliert wie das rote Salz $^1/_4 H_2O$. Das letzte $^1/_4 H_2O$ verliert es erst bei 130°. — *K-Salz.* B. aus Bzl.-Lsg. mit Na-Alkoholat als buntfarbige M. Die Übergänge der 4 verschiedenen chromo-Salze sind im folgenden Schema angegeben:

$(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NO_2)K$



Rb-Salz. *Goldgelb,* $C_7H_5O_4N_2Rb + 2H_2O$. B. aus A.-Bzl.-Lsg. mit konz., wss. Lsg. von etwas weniger als 1 Mol. Rb-Hydrat. Bei 100° wird es wasserfrei und ohne Übergang violett, das *violette* Salz aber absorbiert wieder $2H_2O$ und wird *olivgrün.* — *Cs-Salz.* B. analog wie beim Rb-Salz. Goldgelbe Blättchen mit $2H_2O$. Die Umwandlungen dieses Salzes finden sich in folgendem Schema:

$(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NO_2)Cs$



Ammoniumsalz. B. *Reingelb* aus Bzl.-Lsg. beim Einleiten von NH_3. *Grün*

beim Einleiten von NH_3 in eine mit etwas absol. A. versetzte Toluollsg. Beide Formen gehen beim Umkrystallisieren aus W. in die *gelbe* Modifikation über, dunkelbraune, glänzende Nadeln, F. 136°. Bei —14° friert aus der Lsg. die grüne Modifikation aus. Das Ammoniumsalz verliert leicht NH_3. Das *Triphenylaminsalz* unterscheidet sich von dem NH_4-Salz nur dadurch, daß aus W. die rote Form krystallisiert. — *Pyridinsalz* aus Toluollsg. mit Pyridin als *gelber* Nd. gefällt, aus Toluol umkrystallisiert *rote* Nadeln. — *Ag-Salz*, $C_7H_5O_4N_2Ag$. B. aus der Lsg. des Alkalisalzes mit $AgNO_3$ als *roter*, gelatinöser Nd., der an der Luft oder im Exsiccator bei Lichtabschluß rasch *violett*, fast schwarz wird, aber ohne metallisches Ag abzuscheiden. — *Ba-Salz*, $C_{14}H_{10}O_8N_4Ba + 2H_2O$. B. aus alkoh. Lsg. mit dem berechneten $Ba(OH)_2$ in konz. Lsg. als *gelber* Nd., aus h. W. braune Nadeln mit gelbem Strich. Bei 120° wird das Salz *rot* und verliert $1^3/_4 H_2O$, das letzte $^1/_4 H_2O$ nicht ohne Zers. — *Ca-Salz*. B. durch Neutralisieren des Nitrokörpers mit Kalkwasser beim Eindampfen als *gelbe* M. — *Mercuro-*, *Mercuri-* und *Pb-Salz* sind tief gelb. Vf. glaubt, daß in den wss. Lsgg. aller dieser Salze außer den überwiegend gelben auch noch rote Ionen, zuweilen auch grüne und vielleicht auch violette Ionen in einem durch die Temperatur bestimmten Gleichgewicht vorhanden sind.

Salze aus o-Nitrophenylnitromethan kommen nur in je einer farbigen Modifikation vor. — *K-Salz*, $C_7H_5O_4N_2K + 2H_2O$. B. 1. beim Schütteln der äth. Lsg. des Nitrokörpers mit der berechneten Menge KOH und vorsichtigem Zusatz von A. 2. Aus Bzl.-Lsg. mit K-Äthylat. Bei —75° bleibt die Lsg. farblos, bei —50° wird sie rot, aber erst bei —30° fällt das Salz aus. Rot, ll. in A. und W. Bei 100° verliert es 1 Mol. H_2O u. wird tiefer rot, bei 130° zersetzt es sich u. bildet dabei violette Ränder. — *Na-Salz*. B. wie beim K-Salz, aber erst im Kältegemisch rote Tafeln, F. 224° unter Zers. — *Li-Salz*, gelb, sll. in W., nicht isoliert. — *NH_4-Salz*. B. in Toluollsg. bei 0° mit NH_3. Verliert sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur NH_3. — *Ag-*, *Pb-* und *Mercurisalz* gelb, *Mercurosalz* olivgrün. B. bei allen durch doppelte Umsetzung aus dem K-Salz.

Salze aus m-Nitrophenylnitromethan (nach Verss. von **E. Hedley**). B. des Nitrokörpers selbst aus m-Nitrobenzylchlorid und Ag-Nitrit (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 607; C. **99**. I. 871). — *K-Salz*. B. aus alkoh. Lsgg. als tief orangefarbene Blättchen von großer Beständigkeit. Auch die übrigen *Alkalisalze* sind orangefarbene Mischsalze. — *Mercurisalz* farblos, als einziger Repräsentant der leuko-Salze dieser asymm. Dinitrokörper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1533—55. 27/4. [25/3.] Leipzig.) LEIMBACH.

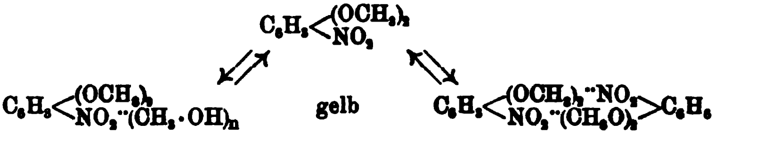
A. Hantzsch, *Über Konstitution und Körperfarbe der Nitrophenole und speziell des Nitrohydrochinonäthers.* Entgegen einer Bemerkung H. KAUFMANNs (S. 543) erinnert Vf. daran, daß langsame Neutralisationsphänomene, durch welche intramolekulare Veränderungen bei der Salzbildung auch nach KAUFFMANN sicher angezeigt werden, bei der Salzbildung der Dinitrokörper nachgewiesen worden sind (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 627; **39**. 3158; C. **99**. I. 871; **1906**. II. 1389), daß also das Auftreten von Körperfarbe bei der Dissoziation farbloser Stoffe nicht eine bloße „Annahme von HANTZSCH" ist, vielmehr bei der großen Ähnlichkeit der Nitrophenolsalze mit den Salzen der Dinitrokörper auch für die Nitrophenole notwendig gefolgert werden muß. (Bei dieser Gelegenheit seien auch die ersten Worte des Referats über eine frühere Arbeit HANTZSCHs (S. 880) dahin berichtigt, daß die B. von zwei verschiedenfarbigen isomeren Alkalisalzen aus an sich farblosen Nitrophenolen unabhängig von der subjektiven Anschauung des Vf. als Tatsache zu gelten hat, da N. ROSANOFF die Verschiedenheit von gelben und roten Salzen für das Tribromdi-m-nitrophenol auch in Lsg. nachgewiesen hat. Der Referent.)

Das Vorhandensein „abnormer Hydrolyse" bei Nitrophenolen hat Vf. niemals

bestimmt behauptet, da er selbst im Jahre 1902 (W. PRAETORIUS, Dissertation) normale Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten der Nitrophenole und der Hydrolyse ihrer Salze nachgewiesen hat: Für *p-Nitrophenolnatrium* berechnete sich die Hydrolyse bei v_{32} aus der Leitfähigkeit zu 0,23%, gefunden wurde nach der SHIELDschen Methylacetatmethode 0,28%; für die *o-Verb.* wurde 0,26% berechnet und gefunden. Vf. wundert sich darüber, daß KAUFFMANN die chinoide Natur der labilen chromo-Nitrophenoläther zugibt und die analoge Formel für die farbigen Salze verwirft, findet, daß die Partialvalenzformel KAUFFMANNs ganz in der Luft steht, und bedauert, daß KAUFFMANN auf Erklärungen, wie sie sich aus der Umlagerungstheorie sehr einfach ergeben, nicht eingehen will. Besonders wendet sich Vf. gegen die Angaben KAUFFMANNs über den Nitrohydrochinonäther und stellt auf Grund erneuter Unterss. fest, daß der wahre *Nitrohydrochinonäther* praktisch farblos und in den farblosen Lsgg. der indifferentesten Mittel als solcher (also nicht in einem „Zwangszustande") enthalten ist.

Gorke hat die physikochemische *Experimentaluntersuchung des Nitrohydrochinonäthers* durchgeführt und zunächst das *Mol.-Gew.* in farbloser Hexan-Lsg. und in intensiv gelber Methylalkohollsg. bestimmt. In Hexan wurde statt des für den monomolekularen Äther berechneten Mol.-Gew. 183 mit steigender Konzentration ein immer höheres gefunden, bei 0,3019 g Substanz in 27,42 g Hexan 202, bei 0,9783 g in 27,42 g 246. Das weist darauf hin, daß der Äther im festen Zustand dimolekular, also assoziiert ist, in Lsg. aber je verdünnter umsomehr dissoziiert und monomolekular ist. Der dimolekulare Äther ist gelb, der monomolekulare farblos. Damit steht auch im Einklang, daß KAUFFMANN aus farbloser Lg.-Lsg. den gelben festen Äther abgeschieden hat. Daß die Methylalkohollsgg. des Äthers intensiv gelb sind und für das Mol.-Gew. trotz zunehmender Konzentration, von 0,9140 g bis 1,8240 g Substanz in 38,24 g Lösungsmittel, die Werte 182, 185, 187, 187, also nahezu konstant, gefunden wurden, deutet Vf. so, daß der Äther auch hier monomolekular in Lsg. ist, daß sich aber in den gelben Lsgg. gelbe Assoziationsprodd. des monomolekularen Äthers mit dem Lösungsmittel gebildet haben, die seinem gelben „Autoassoziationsprod." vergleichbar sind. Von der Konzentration bleibt die Farbe unabhängig, weil der an den Nitroäther addierte Stoff, das ist das Lösungsmittel, stets in sehr großem Überschuß vorhanden ist. Annäherungsweise formell, aber natürlich nicht strukturell, läßt sich der Assoziationsvorgang wie folgt veranschaulichen:

Echter Nitrohydrochinonäther
farblos



Die *Leitfähigkeit* des Nitrohydrochinonäthers in W. u. Methylalkohol ist sehr gering, in Ameisensäure sogar negativ.

Die *colorimetrischen Messungen der Farbenintensität* durch Best. des Extinktionskoeffizienten mittels des MARTENS-GRÜNBAUMschen Spektralphotometers zeigten, daß das BEERsche Gesetz für die intensiv gelben Methylalkohollsgg. des Nitroäthers innerhalb aller mit dem Spektralphotometer genügend genau untersuchbaren Konzentrationsgebiete (0,02—0,0001) gültig ist, für die schwach farbigen Äthylacetatlösungen aber nicht mehr zu gelten scheint. Die Farbintensität nimmt mit zunehmender Verdünnung von $^1/_{10}$- bis $^1/_{100}$-n. um ca. 8% ab. Diese Abweichung beruht wohl auf der B. von Doppelmolekeln. Der Einfluß der Temperatur auf die

Farbintensität ist innerhalb 40°, wenn überhaupt vorhanden, sicher kleiner als die Versuchsfehler.

Eine systematische Unters. von Nitrohydrochinonäther in 9 verschiedenen Lösungsmitteln zeigt ein Abnehmen der Größe des Extinktionskoeffizienten in folgender Reihe: 96°/₀ig. H_2SO_4 — H_2O — H_2O + 50°/₀ A. — Methylalkohol — Äthylalkohol — Äthylacetat — Buttersäurepropyl — Bzl. — Hexan. Dabei ist die Lsg. in Methylalkohol rund 20mal, die in W. 200mal u. die in H_2SO_4 fast 500mal so intensiv gefärbt als die in Hexan, bei der das Verhältnis $s : c$ = 2,3 bestimmt wurde. Für diese Reihe stimmt auch, daß die am stärksten dissoziierenden Medien die intensivste Farbe hervorbringen, ohne daß dies jedoch als allgemeines Gesetz gelten kann. Ungesättigte Äthylenkörper steigern die Farbintensität viel stärker, als nach ihren Dielektrizitätskonstanten zu erwarten ist, und Chlorbenzol wirkt fast 4mal so stark als Bzl., Chlf. fast 20mal so stark als Hexan, obwohl seine Dielektrizitätskonstante nur $2^1/_2$mal so groß ist.

Aus Verss. von **Kurt Meisenburg** über die Mol.-Refr. aromatischer Nitrokörper in verschiedenen Lösungsmitteln folgt, daß die Mol.-Refr. aller in Lsg. untersuchten Stoffe den berechneten oder im unverd. fl. Zustand bestimmten Werten in den verschiedenen Lsgg. umso näher kommen, je indifferenter diese Lösungsmittel sind. In schwach dissoziierenden (nach H. Kauffmann assoziierenden) Medien ist die Mol.-Refr. kaum, in stärker dissoziierenden stets erheblich größer, als die berechnete. Je stärker dissoziierend die Medien wirken, umso stärker verändern sie auch die Natur der gelösten Stoffe. Ein „Zwangszustand" besteht also nicht in der farblosen Lsg., sondern in der gelben.

Alles, was für den Nitrohydrochinonäther in diesem Zusammenhange gesagt worden ist, gilt auch für den *Diäthoxybenzaldehyd*, $CHO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ (1,4), der sich von ihm nur dadurch unterscheidet, daß an die Stelle der NO_2-Gruppe die CHO-Gruppe getreten ist. Er wird von indifferenten Mitteln farblos, von aktiveren farbig gelöst, ist also in den letzteren als partiell veränderte chromo-Form enthalten. Als Stütze der Auxochromtheorie kann auch er nicht dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1556—72. 27/4. [26/3.] Leipzig.) Leimbach.

Paul Sabatier u. **A. Mailhe**, *Alkoholsynthesen in der Cyclohexanreihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1903**. II. 664. 1123; **1904**. II. 219. 704; **1905**. I. 742. 1242; II. 482; **1906**. I. 1096. 1248.) Nachzutragen ist folgendes. I. Synthesen mittels Cyclohexan: *Monochlorcyclohexan*, $C_6H_{11}Cl$, $D^{12}{}_4$. 1,0056, $D^{22}{}_0$. 0,9976, $n_D{}^{12}$ = 1,462, Mol.-Refr. 32,60, ber. 32,55. — *Dichlorcyclohexan*, $C_6H_{10}Cl_2$, Kp_{760}. 189—191° unter Zers., erstarrt in einem CO_2-Acetongemisch zu einer festen M., die beim Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur eine geringe Menge eines festen Körpers vom F. 93° u. gleicher Zus. hinterläßt, in dem wahrscheinlich das trans-Stereoisomere vorliegt. — Die äth. Lsg. des Cyclohexylmagnesiumchlorids liefert bei der Oxydation mittels trockenen Sauerstoffs *Cyclohexanol*, bei der Einw. von trockener CO_2 *Hexahydrobenzoesäure*. — *Cyclohexylcarbinol* (*Methylolcyclohexan*), $C_6H_{11} \cdot CH_2OH$, $D^{12}{}_4$. 0,935, $n_D{}^{12}$ = 1,467, Mol.-Refr. 33,8, ber. 33,7. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 82°. — *Cyclohexylmethylcarbinol*, $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot CH_3$, $D^{12}{}_4$. 0,930, $n_D{}^{12}$ = 1,468, Mol.-Refr. 38,1, ber. 38,3. *Cyclohexylmethylketon*, $C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{12}. 168°. *KW-stoff*, C_8H_{14}, $D^{12}{}_4$. 0,832, $n_D{}^{12}$ = 1,462, Mol.-Refr. 36,3, ber. 36,4. — *Cyclohexylisobutylcarbinol*, $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $D^{12}{}_4$. 0,907, $n_D{}^{12}$ = 1,462, Mol.-Refr. 52,1, ber. 52,1. *Cyclohexylisobutylketon*, $C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, n_D = 1,458. *KW-stoff*, $C_{10}H_{18}$, $D^{12}{}_4$. 0,834, $n_D{}^{12}$ = 1,467, Mol.-Refr. 50,5, ber. 50,2. — *KW-stoff*, $C_6H_{10} : CH \cdot C_6H_5$, aus Cyclohexylphenylcarbinol, $D^{14}{}_4$. 0,970, $n_D{}^{14}$ = 1,545, Mol.-Refr. 56,1, ber. 56,1. — *Cyclohexyldimethylcarbinol*, $C_6H_{11} \cdot COH(CH_3)_2$, $D^{12}{}_4$. 0,928, $n_D{}^{12}$ = 1,472, Mol.-Refr. 42,8, ber.

42,9. — *Cyclohexylphenylmethylcarbinol*, $C_6H_{11}\cdot COH(CH_3)(C_6H_5)$, D^{14}_4. 1,032, n_D^{14} = 1,543, Mol.-Refr. 62,3, ber. 62,6; die Fl. scheidet eine geringe Menge von Prismen, F. 110—111° unter geringer Zers., ab, in denen ein Stereoisomeres des fl. Carbinols vorliegen dürfte. *KW-stoff*, $C_{14}H_{18}$, D^{14}_4. 0,970, n_D^{14} = 1,541, Mol.-Refr. 60,3, ber. 60,7. — *Dicyclohexylketon*, $C_6H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_{11}$, n_D^{14} = 1,484. *KW-stoff*, $C_6H_{10}:CH\cdot C_6H_{11}$, aus Dicyclohexylcarbinol, D^{14}_4. 0,907, n_D^{14} = 1,492, Mol.-Refr. 56,9, ber. 57,3.

II. Synthesen mittels Cyclohexanon: *Methylcyclohexanol*, $C_6H_{10}(OH)(CH_3)$, D^{12}_4. 0,9387, n_D^{12} = 1,466, Mol.-Refr. 33,6, ber. 33,7. — *KW-stoff*, C_7H_{12}, D^{12}_4. 0,816, n_D^{12} = 1,458, Mol.-Refr. 32,1, ber. 31,7. *Methylcyclohexanolacetat*, n_D^{12} = 1,443. — *Äthylcyclohexanolacetat*, n_D^{12} = 1,448. — *Propyl-1-cyclohexanol-1*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot OH$, D^{12}_4. 0,934, n_D^{12} = 1,468, Mol.-Refr. 42,2, ber. 42,9. *Phenylurethan*, Prismen, F. 82°. — *Isoamylcyclohexanol-1,1*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot OH$, D^{12}_4. 0,908, n_D^{12} = 1,467, Mol.-Refr. 51,9, ber. 52,1. *KW-stoff*, $C_{11}H_{20}$, D^{12}_4. 0,846, n_D^{12} = 1,463, Mol.-Refr. 49,8, ber. 50,2. — *Phenylcyclohexen*, $C_6H_9\cdot C_6H_5$, D^{14}_4. 0,994, n_D^{14} = 1,569, Mol.-Ref. 52,0, ber. 51,5. — *p-Kresylcyclohexen-1,1*, D^{12}_4. 0,971, n_D^{12} = 1,549, Mol.-Refr. 56,3, ber. 56,2. — *Äthylen-KW-stoff*, $C_{13}H_{16}$, aus Benzylcyclohexanol-1,1, Kp_{20}. 148°, D^{12}_4. 0,973, n_D^{12} = 1,551, Mol.-Refr. 56,4, ber. 56,2. — *Äthylen-KW-stoff*, $C_{12}H_{20}$, aus Cyclohexylcyclohexanol, D^{14}_4. 0,913, n_D^{14} = 1,495, Mol.-Refr. 52,4, ber. 52,7.

III. Synthesen mittels der Kresole: *o-Methylcyclohexanolacetat*, n_D^{14} = 1,441. *o-Methylcyclohexanol*, D^{14}_4. 0,936, n_D^{14} = 1,462, Mol.-Refr. 33,5, ber. 33,7. *Methyl-1-cyclohexan-2-oxymethan*, $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OCH_3$, durch direkte Hydrierung von o-Kresolmethyläther in Ggw. von Ni unterhalb 180°, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 149° (korr.), D^0_0. 0,8973, $D^{12,5}_4$. 0,888, $n_D^{12,5}$ = 1,446, Mol.-Refr. 38,4, ber. 38,5. *Methylcyclohexanon-1,2*, D^{12}_4. 0,935, n_D^{12} = 1,454, Mol.-Refr. 32,4, ber. 32,4. *Dimethyl-1,2-cyclohexanol-1*, D^{14}_4. 0,926, n_D^{14} = 1,463, Mol.-Refr. 38,1, ber. 38,3. — *Äthylen-KW-stoff*, D^{14}_4. 0,830, n_D^{14} = 1,462, Mol.-Refr. 36,4, ber. 36,4. — *m-Methylcyclohexanolacetat*, n_D^{14} = 1,442. *Methylcyclohexanol-1,3*, D^{12}_4. 0,926, n_D^{12} = 1,460, Mol.-Refr. 33,7, ber. 33,7. *Methylcyclohexanon-1,3*, D^0_0. 0,9406, D^{14}_4. 0,930, n_D^{14} = 1,454, Mol.-Refr. 32,6, ber. 32,4. *Dimethyl-1,3-cyclohexanol-1*, D^{14}_4. 0,911, n_D^{14} = 1,458, Mol.-Refr. 38,3, ber. 38,3. *Äthylen-KW-stoff*, C_8H_{14}, D^{12}_4. 0,812, n_D^{12} = 1,451, Mol.-Refr 36,5, ber. 36,4. — *p-Methylcyclohexanolacetat*, n_D^{14} = 1,441. *Methylcyclohexanol-1,4*, D^{14}_4. 0,924, n_D^{14} = 1,462, Mol.-Refr. 33,9, ber. 33,7. *Methylcyclohexanon-1,4*, D^{12}_4. 0,9235, n_D^{12} = 1,452, Mol.-Refr. 32,6, ber. 32,4. *Äthylen-KW-stoff*, C_8H_{14}, aus Dimethyl-1,4-cyclohexanol-1, D^{14}_4. 0,8111, n_D^{14} = 1,451, Mol.-Refr. 36,5, ber. 36,4. — *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexen-3*, $C_{10}H_{18}$, aus Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-4, Kp. 166—167°, D^0_0. 0,823. — *Methyl-1-isoamyl-4-cyclohexanol-4*, Kp_{20}. 125°. — *Methyl-1-octyl-4-cyclohexanol-4*, Kp_{15}. 150° unter geringer Zers. — *Methyl-1-phenyl-4-cyclohexanol-4*, Kp_{15}. 145° unter geringer Zers. — *Methyl-1-cyclohexyl-4-cyclohexanol-4*, $CH_3\cdot C_6H_9\cdot OH\cdot C_6H_{11}$, aus p-Methylcyclohexanon und Cyclohexylmagnesiumchlorid, farblose Krystalle von aromatischem, ziemlich angenehmem Geruch, F. 84,5°, Kp_{15}. 144° unter ziemlich starker Zers. *Äthylen-KW-stoff*, $C_{13}H_{22}$, farblose Fl. von etwas citronenartigem Geruch, Kp_{25}. 158°, D^{10}_4. 0,901, n_D^{10} = 1,489, Mol.-Refr. 57,0, ber. 57,3.

IV. Synthesen mittels der Xylenole: *Dimethyl-1,3-cyclohexanol-4*, Kp. 179° (korr.). (Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 527—74. April.) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Einwirkung des p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrols auf einige Methylenderivate.* Das p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrol reagiert mit den β-Ketonsäureestern, den β-Diketonen und dem Malonsäureester unter Austritt von 1 Mol. W., wobei eine Reihe von neuen Verbb. entsteht, deren Konstitution noch nicht feststeht. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylacetessigsäureäthylester*, $C_{23}H_{30}O_3N_2$,

F. 128—129°; die k. bereitete essigsaure Lsg. ist farblos, nimmt aber beim Erhitzen eine dann auch in der Kälte beständige blaue Färbung an. Dijodmethylat, $C_{22}H_{26}O_3N_2J_2$, kleine, graugelbe Krystalle, färben sich bei 175° grün und schm. bei ca. 180—181°; die essigsaure Lsg. ist in der Kälte und in der Hitze farblos. $C_{22}H_{30}O_3N_2 \cdot 2HCl$. $C_{22}H_{30}O_3N_2 \cdot H_2PtCl_6$. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoylessigsäureäthylester*, $C_{28}H_{32}O_3N_2$, F. 181—182°; die in der Kälte bereitete farblose, essigsaure Lsg. färbt sich beim Erhitzen dauernd blau. $C_{28}H_{32}O_3N_2 \cdot H_2PtCl_6$. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$, F. 148—149°; die k. bereitete farblose, essigsaure Lsg. wird in der Hitze blau. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoylaceton*, $C_{27}H_{30}O_2N_2$, F. 160°; die k. bereitete, farblose, essigsaure Lsg. färbt sich in der Hitze blau. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäureäthylester*, $C_{24}H_{32}O_4N_2$, weiße Nadeln, F. 128—130°. $C_{24}H_{32}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6$. *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure*, $C_{18}H_{22}N_2(COOH)_2$, ohne scharfen F., unl. oder swl. in W., Bzl., PAe., wl. in sd. A., l. in den SS. und Alkalien; die S. und ihre Salze lösen sich in k. Essigsäure farblos, in der Hitze werden diese Lsgg. blau. Die farblose, k. bereitete, essigsaure Lsg. des K-Salzes färbt sich im Licht und im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur und im zugeschmolzenen Rohr mit der Zeit blau. Sd. 30%ig. H_2SO_4 verwandelt die Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure unter Verlust von CO_2 in *p,p-Tetramethyldiaminodiphenyl-β,β-propionsäure*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, F. 225—230°. $C_{20}H_{22}O_4N_2K_2$, glänzende, Krystallalkohol enthaltende Nadeln aus A., die beim Trocknen matt werden. $C_{20}H_{22}O_4N_2Na_2$, silberweiße, Krystallalkohol enthaltende Blättchen, die beim Trocknen matt werden. $C_{20}H_{22}O_4N_2Ba$, farblose, krystallwasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen weiß werden. $C_{20}H_{22}O_4N_2Ca$, silberweiße, krystallwasserhaltige Krystalle, die beim Trocknen weiß werden. $C_{20}H_{22}O_4N_2Pb$, weißer Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 643—44. [18/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch u. W. H. Glower, *Zur Kenntnis der Benzilreaktion.* Die Ansicht SCHOLLs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1809; C. **99**. II. 200), daß bei der Benzilrk. nach der Vorschrift BAMBERGERs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 865) die Gegenwart von Benzoin zur Bildung einer „chinhydronartigen" Verb. notwendig ist, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Die Mischung Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin liefert mit Kali ein Prod. von anderer Farbe als Dichlorbenzil allein, so daß also auch das Prod. aus der Mischung Benzil + Benzoin trotz Übereinstimmung in der Farbe ein anderes sein muß als das Prod. aus reinem Benzil nach LIEBERMANN und HOMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1975). — *p-Dichlorbenzoin* wurde aus p-Chlorbenzaldehyd u. KCN in farblosen Nadeln, F. 88°, erhalten u. lieferte beim Kochen mit HNO_3 *p-Dichlorbenzil* in gelben Nadeln. Die in Betracht kommenden Farbrkk. sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt:

Alkoholische Lsg.	Zusatz einiger Tropfen wss. Kalilauge	
	In der Kälte	Beim Kochen
Benzil	keine Farbe	purpurrote Farbe
p-Dichlorbenzil	keine Farbe	purpurrote Farbe
Benzoin	purpurrote Farbe	Farbe wird intensiver
p-Dichlorbenzoin	grünblaue Farbe	Farbe wird allmählich blau
Benzil + Benzoin	purpurne Farbe	purpurne Farbe
Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin	tiefblaue Farbe	tiefblaue Farbe
Dichlorbenzoin + Benzil	tiefblaue Farbe	tiefblaue Farbe

Es ist Vff. gelungen, die *Muttersubstanz der Benzilrk.* nach einem ziemlich komplizierten Verf. zu isolieren. Das Benzil wird mit A. zu einem Brei angerührt,

die Luft in der Flasche durch H verdrängt und 0,8 g K in 4 g A., danach aber zur Mäßigung der Rk. Bzl. hinzugesetzt. Bei 70—80° tritt schnell intensiv werdend violette Färbung ein, und benzilsaures K scheidet sich ab. Jetzt kühlt man rasch ab und zieht nach Zusatz von etwas PAe. das farbige Salz mit W. als intensiv dunkelrote Lsg. aus. Mit CO_2 wird die rote Lsg. entfärbt und scheidet die freie S. als farblose, zähe M. ab, aus Bzl.-Lsg. mit PAe. gefällt ein gelbes Pulver, F. 65—67°, Mol.-Gew. 403—428, in Übereinstimmung mit der Analyse vielleicht *Benzilaldol*,

$$C_{28}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Benzilaldol ist unl. in W., wl. in PAe., ll. in allen anderen Mitteln. Mit Alkali entsteht in A. violette Lsg. wie die Violuratlsgg. Konzentriertere Lsgg. zeigen eigentümlichen Pleochroismus, im auffallenden Licht intensiv blau, im durchscheinenden tiefgranatrot. Alkalisalze waren nicht isolierbar, *saures Ba-Salz* entsteht in alkoh. Lsg. mit Barytwasser und fällt aus der violetten Lsg. beim Verdünnen mit W. indigblau aus. Es ist wahrscheinlich, daß alle diese blauvioletten Salze durch intramolekulare Umlagerung aus dem farblosen Benzilaldol entstehen, und dieses ebenso wie das Oxalyldibenzylketon, die Amalinsäure, das Oxythymochinon und andere eine Pseudosäure ist. Sicher scheint, daß Benzilaldol nicht das Zwischenprod. der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1519—23. 27/4. [25/3.].) LEIMBACH.

Samuel James Manson Auld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin.* Obgleich *Amygdalin* gewöhnlich als das Maltosid des Benzaldehydcyanhydrins beschrieben wird, weil es bei der Hydrolyse zwei Mol. Dextrose liefert, ist es wahrscheinlich, daß die betreffende Biose ein noch unbekanntes *α-β-Disaccharid* dardarstellt, das durch Emulsin und Maltase hydrolysierbar ist. Die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin kann auf drei verschiedenen Wegen vor sich gehen, die von der Art der Emulsineinw. abhängen. Entweder werden zuerst Mandelnitrilglucosid und Dextrose gebildet und darauf ersteres hydrolysiert, oder es entsteht Benzaldehydcyanhydrin und das α,β-Disaccharid, worauf letzteres in zwei Mol. Dextrose zerfällt oder schließlich, es wird das Amygdalin durch direkte Abspaltung der Dextrose in die drei Komponenten zerlegt. Wahrscheinlich ist der zweite Prozeß der wirklich vorgehende. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 72—73. 15/3.) POSNER.

P. Pfeiffer, *Chemie der Alkaloide.* Fortschritte in den letzten 2 Jahren. (Chem. Ztschr. **6**. 101—6. 15/3.; 121—24. 1/4.) BLOCH.

Walter Jones und **R. C. Austrian**, *Über Thymonucleinsäure.* Im Anschluß an frühere Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 110; C. **1906**. II. 262) teilen Vff. die Resultate ihrer Unterss. über die hydrolytische Spaltung von Nucleinsäure durch Milzfermente mit. Bei Einw. von Nuclease wird aus Nucleinsäure kein Xanthin gebildet. Das Xanthin, das bei heftigeren Spaltungsmethoden sich bildet, muß daher von Guaningruppen oder von Guanin selbst herstammen. Die Hydrolyse bei höherer Temperatur gibt irreführende Resultate und zerstörte große Mengen der Purinkörper, besonders Guanin. Daher ist der Gehalt an dieser Base, durch Fermentwirkung bestimmt, fast doppelt so groß als die Summe von Guanin u. Xanthin, die durch Spaltung mit Chemikalien gefunden wird. Die Mengen von Guanin u. Hypoxanthin, durch Fermentwirkung bestimmt, sind annähernd den Molekulargewichten der beiden Basen äquivalent, wodurch der Schluß berechtigt erscheint, daß beide Basen von derselben Nucleinsäure abstammen. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 1—10. März 1907. [16/12. 1906.] JOHNS-HOPKINS Univ. Physiol. chem. Lab.) BRAHM.

Emil Fischer, *Vorkommen von l-Serin in der Seide.* Wie zu erwarten, ist auch das Serin in Proteinen in optisch-aktiver Form enthalten. Es ist nämlich gelungen, aus den Spaltprodd. der Seide mit HCl bei der Trennung mittels der Ester ein optisch-aktives Prod. zu isolieren, das die Zus. des Serinanhydrids hat u. mit einem synthetisch gewonnenen l-Serinanhydrid identifiziert werden konnte. Dieser Körper entsteht zweifelsohne aus dem Ester des l-Serins und damit ist für letzteres das Vork. in der Seide bewiesen. Daß man diese aktive Form bisher übersehen hat, erklärt sich durch ihre viel größere Löslichkeit in W.; infolgedessen bleibt sie bei der Isolierung des racemischen Serins aus den komplizierten Gemischen in der Mutterlauge. Das aktive l-Serinanhydrid — es entsteht gemischt mit Racemkörper — gibt bei der Hydrolyse mit HBr zuerst aktives Serylserin und später l-Serin. — Das l-Serin dürfte man wohl auch unter den Spaltprodd. der übrigen Proteine finden und nach den Erfahrungen bei den übrigen Aminosäuren immer in der gleichen Form.

l-Serinanhydrid, $C_6H_{10}O_4N_2$; lange seideglänzende Nadeln, F. gegen 247° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{25}$ = —67,46°. — *l-Seryl-l-serin*, $C_6H_{12}O_5N_2$; man erhitzt 1 g l-Serinanhydrid mit 10 ccm HBr von 20% $1^1/_2$ Stden. auf 100°. Farblose, meist sternförmig verwachsene Blättchen (aus W. + A.), färbt sich über 200° gelb und schmilzt gegen 234° (korr.) unter Zers., swl. in k. W., l. in ungefähr 20 Tln. h. W., swl. in organischen Lösungsmitteln, sll. in verd. Säuren oder Alkalien. — Cu-Salz, blaue, körnige Masse. — *l-Serin*, $C_3H_7O_3N$; entsteht bei vierstündigem Erhitzen von 1 g l-Serinanhydrid mit 10 ccm HBr von 48% auf 100°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1501—5. 27/4. [19/3.] Berlin. Chem Inst. d. Univ.) Bloch.

Physiologische Chemie.

W. Koch und **Howard S. Reed**, *Die Beziehungen des Extraktivphosphors zum Proteinphosphor bei Aspergillus niger.* Vff. folgern aus ihren Unterss., daß der Nucleinphosphor die wichtigste Form für die Zelle ist. Er bildet sich auf Kosten der übrigen Formen mit Ausnahme des Lecithins und wird nur in außergewöhnlichen Hungerstadien verringert. Der Lecithinphosphor ist die nächstwichtigste Form des Phosphors. An der B. der Nucleine nimmt derselbe keinen Anteil. Die extraktive, wasserlösliche Form des Phosphors ist zweifellos diejenige, welche das Ausgangsmaterial für die übrigen darstellt. Derselbe bildet die Zwischenstufe zwischen den Phosphaten u. den komplizierter zusammengesetzten Verbindungen der Phosphorsäure. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 49—52. März. [23/1.] Columbia Mo. Univ. of Missouri. Physiol.-chem. Lab.) Brahm.

A. Haller, *Über das Wachs der Palme Raphia Ruffia von Madagaskar und über den Arachisalkohol.* (Vgl. H. Jumelle, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1251; C. **1906**. I. 374). Das hellbraune Wachs, F. 80°, ist in der Kälte in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel fast unl., in der Siedehitze teilweise, bezw. mehr oder weniger leicht l. Das beste Lösungsmittel scheint sd. Bzl. zu sein, welches das Wachs völlig aufnimmt. Sd. absol. A. löst etwa 90%; der l. Teil schmilzt bei 80°, wie das Wachs selbst, der unl. bei 77°. Unter 10 mm Druck destilliert das Wachs zwischen 280 u. 300°; das schwach rosafarbene Destillat schm. ebenfalls bei 80°. Die Zus. des Rohprod., des in A. l. und des destillierten Anteils entspricht der Formel $C_{30}H_{42}O$. Wss. und alkoh. Kalilauge ist ohne Wrkg. auf das Wachs, schm. KOH, verwandelt es in eine schwärzliche M. Brom verbindet sich nicht mit dem Wachs.

Das durch Erhitzen des destillierten Wachses mit überschüssigem Acetylchlorid gewonnene *Acetat*, $C_{30}H_{41}OCOCH_3$, bildet eine graue, weiche M. vom F. 65°, die in

A. u. Ä. leichter, als das Wachs, u. in h. Bzl. ll. ist. Das auf die analoge Weise erhaltene *Benzoat*, $C_{30}H_{61}OCOC_6H_5$, ist eine dunkelbraune, fettige M., F. 55°, l. in k. Bzl. u. h. A. u. Ä.

Beim Erhitzen des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ mit $ZnCl_2$ destilliert gegen 280° eine weiße, sich fettig anfühlende M. über, die aus Essigester in schlecht ausgebildeten Blättchen vom F. 55° krystallisiert, deren Analyse auf die Formel $C_{30}H_{60}$ nur annähernd stimmt. Durch wiederholte Dest. dieses Prod. über P_2O_5 wurden KW-stoffe vom F. 40, bezw. 36° erhalten, deren Zus. von derjenigen des ersteren nicht merklich verschieden war. Die Bromverbb. dieser KW-stoffe zeigten ebenfalls einen zu niedrigen Bromgehalt. Oxydationsverss. mit dem Wachs verliefen ergebnislos.

Der durch Reduktion von Arachinsäuremethylester, F. 54,5°, nach Bouveault u. Blanc mittels absol. A. u. Na dargestellte *Arachisalkohol* stellte eine weiße, wachsartige M. vom F. 71° dar, die in den k. organischen Lösungsmitteln wie das Raphiawachs wl., in h. Bzl. u. PAe. l. war, u. deren Lsgg. beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrten. Dieser synthetische Arachisalkohol war mit dem Alkohol $C_{20}H_{42}O$ des Raphiawachses nicht identisch. — Das Wachs von Raphia Ruffia unterscheidet sich durch Zus. u. Verhalten vom Bienenwachs, China- u. Carnaubawachs u. nähert sich den von Étard aus den grünen Blättern der verschiedenen Gramineen isolierten Wachsarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 594—98. [18/3*.].) Düsterbehn.

Gabrielle Balicka-Iwanowska, *Beiträge zum Studium der physiologischen Rolle der Phosphorsäure bei der Ernährung der Pflanzen.* Während der Entw. von keimenden Pflanzen in P-freier Nährlsg. konnte Verfasserin feststellen, daß eine Vermehrung der mineralischen Phosphorsäure auf Kosten der in den Körnern angehäuften organische P-Verbb., vornehmlich der Nucleoproteinverbb. der organischen Phosphorsäure (Phytin) in gewissen Mengen auch des Lecithins stattfindet. Ist die mineralische Phosphorsäure einmal von den organischen Verbb. getrennt, so dient dieselbe nicht mehr zu deren Regeneration, wenn kein Zufluß von neuen Phosphaten von außen her stattfindet, selbst dann nicht, wenn die Pflanze sich im Licht entwickelt u. stark assimiliert. Verfasserin folgert hieraus, daß die Phosphorsäure der Pflanze nicht allein zur B. der organischen Verbb. dient, sondern noch eine andere große Rolle im Pflanzenleben spielt. Fügt man einer P-freien Pflanze eine Nährlsg. zu, so beginnt eine begierige Absorption von Phosphaten u. gleichzeitig eine Umwandlung in organische P Verbb. Unterbricht man die Zufuhr von neuen Phosphaten in die Pflanze, so erleidet ein Teil der auf Kosten der Nährlsg. zuvor gebildeten organischen P-Verbb. eine ähnliche Zers., wie die organischen Phosphorverbb. in den Körnern im Zustande der Keimung u. die Phosphorsäure dieser Verbb. trennt sich von neuem wie die Mineralphosphorsäure. Bei normaler Entw. der Gerste geht die Absorption der Phosphorsäure parallel der Pflanzenentw. beinahe bis zur völligen Reife der Körner. Die Umwandlung der Phosphate in organische P-Verbb. ist bis zur Blütezeit schwach u. ist begrenzt durch die B. der organischen Phosphorsäureverbb. (Phytin). Eine energischere Umwandlung der mineralischen Phosphate in organische Verbb. beginnt unmittelbar nach der Blüte während der Körnerbildung. Zu dieser Zeit bildet sich auch die Hauptmenge der Nucleoproteine. Die Umwandlung der mineralischen Phosphate in organische Verbb. hängt ohne Ausnahme des Phytins nicht an der Assimilation in einer unmittelbaren Form. Es ist wahrscheinlich, daß das Phytin gemäß der Ansicht Posternaks das erste Prod. der Umwandlung der organischen Phosphorsäure in organische Verbb. besonders in Nucleoproteinverbb. ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 616—42. Juli 1906. Krakau. Landwirtsch.-chem. Lab. Univ.) Brahm.

Trillat u. Sauton, *Über bittere Milch.* Wie die Unterss. zeigen, kann eine

bittere Milch jedesmal durch künstliche Infektion mit Aldehyde und NH_3 produzierenden Keimen hervorgerufen werden. Diesen Verhältnissen begegnet man auch in der Praxis, und sie können zum Teil die Entstehung der bitteren Milch erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 926—29. [29/4.*].) RONA.

H. Gideon Wells u. **R. L. Benson**, *Das Verhalten der Schilddrüse zur Autolyse und vorläufige Mitteilungen über das Studium der Autolyse durch Bestimmungen der Änderung des Gefrierpunktes und der elektrischen Leitfähigkeit.* Im Anschluß an frühere Verss. über den Einfluß von Schilddrüsenextrakt auf Leber (Amer. Journ. Physiol. **11**. 351; C. **1904**. II. 1423) berichten Vff. über Unterss., nach deren Ergebnissen es möglich ist, den Verlauf der Autolyse von Geweben zu verfolgen durch Best. der Änderung des Gefrierpunktes u. der elektrischen Leitfähigkeit in Lsgg., welche die zu autolysierenden Gewebe u. die daraus entstehenden Prodd. enthalten. Infolge der leichten Ausführbarkeit besitzt die Methode große Vorzüge. Die Autolyse ist stärker bei Leber- als bei Muskelgewebe, in beiden Fällen verläuft dieselbe am stärksten zwischen 12 u. 20 Stdn. bei 35°. Der Einfluß der Autolyse auf die Depression des Gefrierpunktes scheint von den Elektrolyten abhängig zu sein, besonders von Aminosäuren. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 35—47. März. [14/1.] Chicago. Univ. Pathol. Lab.) BRAHM.

Pierre Fauvel, *Über die Art der Wirkung des Natriumsalicylats auf die Harnsäureausscheidung.* Aus den Unterss. ist ersichtlich, daß das Natriumsalicylat die Produktion der Harnsäure und die der Xanthinbasen nicht vermehrt, sondern nur die Ausscheidung der normalerweise in den Geweben vorhandenen Harnsäure modifiziert. In kleinen Dosen (1—2 g für die Versuchsperson) vermindert es die Harnsäureausscheidung, von 3 g an vermehrt es dieselbe. In den 24 Stdn., nach dem Aufhören der Anwendung des Salicylats, wird die Vermehrung von einer starken Verminderung unter das Normale gefolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 932 bis 934. [29/4.*].) RONA.

R. A. Hatcher und **C. G. L. Wolf**, *Bildung von Glykogen im Muskel.* Die Vff. konnten nachweisen, daß Glykogen sich nicht bildet, wenn Muskeln von Blut durchströmt werden, welches Saccharose aufgelöst enthält. Durch Hungern oder Strychnin vom Glykogen befreite Muskeln bilden letzteres weder aus Glucose, noch aus Saccharose. Glucose bildet im Muskel Glykogen. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 25—34. März 1907. [28/12. 1906.] New-York City Cornell Univ. Chem. u. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

Harvey W. Wiley, *Die Ausscheidung von Borsäure durch den menschlichen Körper.* Vf. teilt eine Reihe von Ergebnissen über die Ausscheidung von Borsäure im Harn, Faeces, Schweiß u. der Milch mit. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 11—19. März 1907. [15/12. 1906.] Washington. Bureau of Chem.) BRAHM.

Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie.* Fortschritte im Jahr 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 1—7. 1/1.; 65—70. 15/2. Insterburg.) BLOCH.

Severin und **Helene Krzemieniewski**, *Zur Biologie der stickstoffbindenden Mikroorganismen.* Vff. haben den Boden einiger Parzellen des Versuchsfeldes der landwirtsch. Schule in Krakau, welche seit 11 Jahren gleichartig, aber unterein-

ander nicht gleichartig, gedüngt werden, auf das V. von Azotobakter, die N-bindende Kraft der Mikrobenflora und den N-Gehalt unters. — Im Boden der gekalkten Parzellen war das Azotobakter in viel reichlicherer Menge anzutreffen, als in dem der nicht gekalkten. Die Bindung des elementaren N in den mit gekalkter Erde geimpften Kolben war bedeutend größer, als in den Kolben mit ungekalkter, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die Impferde aus den mit N gedüngten oder nicht gedüngten Parzellen herrührte. In den mit gekalkter Erde geimpften Kolben betrug der N-Gewinn in 10 Tagen im Mittel 18,39 und 16,75 mg, in ungekalkter Erde 6,83—7,47 mg. Der N-Gehalt ist im allgemeinen immer dort größer, wo der Boden mit Kalk gedüngt wurde. Im Herbst und Frühjahr kamen unbedeutende Schwankungen im N-Gehalt vor. Man kann behaupten, daß im Boden unter dem Einflusse der Kalkung die Anreicherung an N erfolgt. Wie aber Verss. von Wohltmann, Fischer u. Schneider gezeigt haben, darf die Tatsache, daß die Kalkung fördernd auf die N-Anreicherung im Boden wirkt, nicht verallgemeinert werden. — Schließlich werden noch einige Beobachtungen über N-Assimilation und Entw. von Azotobacter chroococcum in Reinkultur mitgeteilt. Die Verss. zeigen, daß die N-Assimilation durch Azotobakter nur sehr bescheidene N-Gewinne liefert. In den Reinkulturen von Azotobakter ließ sich weder B. von H, noch das Auftreten von anderen brennbaren Gasen wahrnehmen. Die Mengen des verbrannten O in Roh- wie Reinkulturen und der ausgeatmeten CO_2 waren fast gleich. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 560—77. Juli 1906.) Proskauer.

O. W. Willcox, *Die sogenannten Alkaliflecken im Gebiet des jüngeren Geschiebelehms.* In Iowa, Wisconsin, Illinois und Indiana weisen Felder häufig weiße Efflorescenzen auf, die namentlich dem Korn entschieden schädlich sind und als *Alkaliflecken* bezeichnet werden. Sie bestehen aus Carbonat und Sulfat von Mg u. Ca und wenig NaCl. Der schädliche Bestandteil ist das $MgSO_4$. Der Geschiebelehm birgt vielfach Einsenkungen, deren Boden von dem Detritus der Grundmoräne bedeckt erscheint, der infolge seiner Feinheit der Verwitterung stark anheimfällt, Ca und Mg wird durch CO_2 gel, FeS_2 durch O oxydiert und die H_2SO_4 in $CaSO_4$ und $MgSO_4$ übergeführt. (Journ. of Geology **13**. 259—63; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. I. 243—44. 6/4. Ref. Johnsen.) Hazard.

Julius Stoklasa, *Über die Wirkung des Stallmistes.* Vf. entwickelt an der Hand der Ergebnisse seiner zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet die Ansicht, daß eine der wichtigsten Wrkgg. der Stallmistdüngung in der Zufuhr großer Bakterienmengen zum Boden, in der Erhöhung der Bakterientätigkeit im Boden u. in dem Einfluß dieser Bakterientätigkeit auf Nährstoffe u. Beschaffenheit des Bodens zu suchen ist. Diese Wrkgg. werden in der Praxis besser durch häufigere kleine Gaben, als durch eine stärkere Stallmistdüngung in längeren Zwischenräumen erreicht, wobei gleichzeitig für eine kräftige Durchlüftung der Ackerkrume (Bodenbearbeitung) und des Untergrundes (Drainage) zu sorgen ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **10**. 440—71. 10/4. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) Mach.

F. Honcamp, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Zuckerschnitzel und ihr Wert als Futtermittel.* Berichtigung einiger in der Arbeit (S. 907) enthaltenen Irrtümer. (Landw. Vers.-Stat. **66**. 256. 22/4.) Hahn.

O. Kellner u. **F. Honcamp**, *Fütterungsversuche mit Schafen. Über die Verdaulichkeit des Maisenafutters. Maisenafutter* oder *Maisolin*, ein bei der Verarbeitung des Maises auf Stärke und Glucose entstehendes Abfallprod., enthielt in der Trockensubstanz 26,70 % Rohprotein, 59,74 % N-freie Extraktstoffe, 3,72 % Rohfett,

7,49 % Rohfaser, 2,35 % Reinasche, 24,33 % Eiweiß. Von 2 Hammeln, die nebenher noch Wiesenheu erhielten, wurden im Mittel aus dem Maizena verdaut 79,2 % der organischen Substanz, 83,6 % des Rohproteins, 82,8 % der N-freien Extraktstoffe, 76,5 % des Rohfettes und 36,6 % der Rohfaser. (Landw. Vers.-Stat. **66.** 253 bis 255. 22/4. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

A. Goske, *Apparat zur Bestimmung der Fettsäuren.* Zur Best. der Fettsäuren verwendet Vf. einen App. (Fig. 55) (von STRÖHLEIN & CIE. in Düsseldorf zu beziehen), welcher aus einem Kolben von 250 ccm Inhalt mit aufgesetzter, in $^1/_{10}$ ccm geteilter Bürette von einem Fassungsvermögen von 30 ccm besteht; die letztere kann von ersterem durch einen Hahn abgeschlossen werden. Durch den seitlichen Tubus steht der Kolben in Verbindung mit einem Druckgefäß. Zum Gebrauch wird das abgewogene Pulver im Kolben in W. unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Durch Zugabe von Salzsäure werden sodann die Fettsäuren abgeschieden und alles so lange erwärmt, bis die Unterlauge klar geworden ist. Nach dem Abkühlen gibt man 30 ccm Ä. hinzu, setzt die Bürette auf und führt das Rohr vom Druckgefäß in den Tubus. Wenn die Fettsäuren gel. sind, drückt man durch Öffnen der beiden Hähne den Ä. in die Bürette, gießt ihn in ein Wägegläschen ab, spült die Bürette mit Ä. nach und verdampft die Ätherauszüge. Nach dem Trocknen bringt man die abgeschiedenen Fettsäuren zur Wägung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13.** 490—91. 15/4. Mülheim a. d. Ruhr. Chem. Lab. d. Stadt.)

DITTRICH.

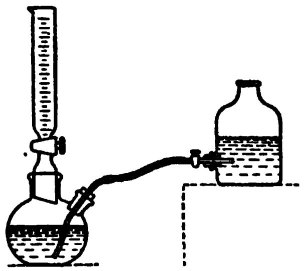


Fig. 55.

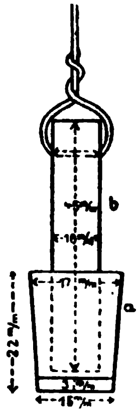


Fig. 56.

S. Küttner und **Chr. Ulrich**, *Die Leimprüfung mittels des Fusiometers nach Cambon.* Vff. prüften einen App., welcher an Stelle des von KISSLING (Chem.-Ztg. **24.** 567; **25.** 264; C. **1900.** II. 403; **1901.** I. 976) beschriebenen und bisher in der Praxis fast allgemein angewandten zur Leimprüfung von dem Ingenieur VICTOR CAMBON in Lyon angegeben und Fusiometer genannt ist. Dasselbe (Fig. 56) besteht aus einem zylindrischen Metallnapf *a* von 22 mm Höhe, 17 mm oberem und 15 mm unterem Durchmesser mit einem Gewicht von genau 7 g; der Boden des App. ist aus einer 3 mm starken Eisenplatte gebildet. Man verwendet hierzu die sogenannten „Stockzwingen", welche überall in den angegebenen Dimensionen zu haben sind. Der Teil *b* des Fusiometers ist ein 45 mm langes und 18 mm im Durchmesser fassendes spanisches Rohr oder Holzstück, welches am oberen Ende durchbohrt ist und einen Eisen- oder Kupferdraht derartig trägt, daß das Holzstück lotrecht an dem 160 mm langen, oben in einen kleinen Haken umgebogenen Draht hängt. Zur Ausführung einer Bestimmung läßt man 2 g Leim mit 8 ccm W. in einem verkorkten Reagensglas über Nacht quellen, erwärmt hierauf das Glas in W. von höchstens 60° und gibt die durch Umschütteln gut

durchgemischte Lsg. in den Metallnapf *a*, in welchem der Stab *b* so weit zentral eingesenkt ist, daß er nicht ganz den Boden berührt. Wenn die Leimlsg. erstarrt ist, was durch Einstellen des Napfes in Eiswasser beschleunigt wird, stellt man ein Becherglas von ungefähr 15 cm Höhe und 10 cm innerer Weite mittels eines Ringes so auf ein Wasserbad von ungefähr 50°, daß ungefähr 2 cm des Becherglases in das Wasserbad reichen, aber nicht das W. in demselben berühren, und hängt in dasselbe mittels des Drahtes den Metallnapf an einem über dem Becherglase befindlichen Eisenringe so auf, daß der Napf im W. vollständig bis zu ³/₄ des Aufhängeholzes in die Mitte des Becherglases kommt; das Thermometer hängt man mit der Quecksilberkugel in gleiche Höhe mit dem Napf. Es erwärmt nun das Wasserbad das W. in dem Becherglas langsam; bei einer gewissen Temperatur wird dann die Leimlsg. schmelzen, und der Metallnapf wird nicht mehr von dem Stock festgehalten werden können und zu Boden sinken; die in diesem Augenblick abgelesene Temperatur ist die Schmelztemperatur. Die so erhaltenen Zahlen sind nur relative und mit anderen, z. B. den KISSLINGschen, nicht vergleichbar. Vff. empfehlen, eine 20%ig. Leimlsg. zu verwenden, da schwächere einen zu niedrigen F. besitzen und stärkere schwierig gleichmäßig zu erhalten sind. Leime erster Sorte zeigen in 20%ig. Lsg. einen F. von 30° aufwärts, Leime zweiter Sorte einen solchen von 28—29,1°, gewöhnliche Leime einen F. von nur 24,5—25,5°. Eine rein chemische Unters. gestattet kein genaues Urteil über die Güte eines Leims, und erst die einfach auszuführende Prüfung mit dem Fusiometer bringt eine rasche Entscheidung. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 121—26. 15/4. [21/3.] Leipzig.) DITTRICH.

M. Stoecker, *Die Methode von Berthier zur Bestimmung des Heizwertes und die Hypothese von Welter.* Vf. berichtigt einiges in LANGBEINs Abhandlung (vgl. S. 517), hofft aber mit ihm, daß diese unhaltbare Methode endlich von der Bildfläche verschwinden wird. Weiter bespricht der Vf. die WELTERsche Hypothese, daß die von 1 g Sauerstoff bei der Verbrennung der verschiedensten Stoffe, C, H, P, Äthyläther etc. erzeugten Wärmemengen gleich groß sind; endlich erwähnt er die von BETHKE u. LÜRMANN (DINGLERs Polyt. Journ. 1876, 182) angegebene latente Verdampfungswärme, welche bei Verbrennung fester Körper zu gasförmigen Prodd. in Rechnung zu ziehen ist. (Ztschr f. angew. Ch. **20**. 653—55. 19/4. [22/1.] Hildesheim.) BLOCH.

Albert Buisson, *Über eine neue Methode zur Best. des Ammoniaks im Wasser.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 326—32. 1/4. — C. **1907**. I. 1456.) DÜSTERBEHN.

Max Mayer und **E. G. Kleiner**, *Über die Methoden der Härtebestimmung im Wasser.* (Vgl. GRITTNER, Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 847; C. **1902**. II. 857.) Die beiden typischen Verff. von CLARK und WARTHA-PFEIFER werden einer vergleichenden Nachprüfung unterzogen, indem, ausgehend von synthetischen Wässern einfachster Zus., die durch Zusatz weiterer Bestandteile hervorgerufenen Abweichungen festgestellt und aufgeklärt werden. Das Verf. von WARTHA-PFEIFER ergibt zu niedrige Werte für die Gesamthärte und permanente Härte, da die Löslichkeit des $CaCO_3$ nicht zum Ausdruck kommt; ist Alkalidicarbonat im W. enthalten, so kann die permanente Härte nicht bestimmt werden. Die CLARKsche Methode ergibt fast dasselbe; nur können durch größere Mengen von freiem CO_2 oder — bei geringeren Mg-Mengen — durch Übergangspunkte u. Komplexbildung (vgl. GOTTSCHALK, ROESSLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 851; C. **1904**. II. 915) Störungen bei der Best. hervorgerufen werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 321—27. 13/4. 353—56. 20/4. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) FRANZ.

P. Carles, *Das Kaliumditartrat als Normalmaß.* Ein 100%ig. Kaliumditartrat, welches bei der Weinsäurebest. zur Einstellung der Natronlauge dient, kann nur auf synthetischem Wege erhalten werden. Man liest aus sehr weißer Weinsäure die kleinen, regelmäßig ausgebildeten Krystalle aus, löst 100 g davon in etwa 1 l sd. dest. W., filtriert, wenn nötig, und teilt die Lsg. in zwei gleiche Teile. Den einen Teil versetzt man noch sehr h., langsam unter Rühren mit einer k. bereiteten, filtrierten K_2CO_3-Lsg., bis die CO_2-Entw. plötzlich aufhört, gibt in der gleichen Weise den zweiten Teil der Weinsäurelsg. hinzu, läßt erkalten, dekantiert und wäscht die Krystalle zwei- bis dreimal mit w. W. Das getrocknete Prod. ist rein, aber aus unbekannten Gründen schwach hygroskopisch. Um es von der letzteren Eigenschaft zu befreien, löst man das Salz wieder in sd. W. auf, gießt die Lsg. in Porzellanschalen, dekantiert am nächsten Tage die Mutterlauge, zerdrückt die größten Krystalle, wäscht das Prod. mit W. und trocknet es. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 333—35. 1/4.) Düsterbehn.

C. James, *Eine neue Methode für die Trennung der Yttriumerden.* Die Methode beruht auf der Löslichkeit der *Oxalate der Yttriumgruppe* in Ammoniumcarbonat. Nach Abtrennung der unl. Natriumsulfatdoppelsalze behandelt man die Oxalate mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$, welche durch Sättigen von verd. NH_3 (1 : 5) mit festem Salz erhalten wird. Man rührt gut um und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei alles in Lsg. geht. Die rötlichgelbe Lsg. wird dann zum Kochen erhitzt, bis ein Nd. entsteht; nach dem Abfiltrieren wird weitergekocht, bis man 5 Fraktionen von annähernd gleicher Größe erhalten hat. Während der B. der Ndd. entweicht CO_2; ein Überschuß von $(NH_4)_2CO_3$ ist möglichst zu vermeiden. Die spektralanalytische Unters. ergab, daß Fraktion I hauptsächlich das *Yttrium*, II das *Holmium* und *Dysprosium*, III ein Gemisch der verschiedenen Erden, IV und V *Erbium* enthielt. Wird die letzte Fraktion noch einmal in Oxalat verwandelt u. nach diesem Verf. fraktioniert, so gewinnt man weitere 4 Fraktionen, deren Farbe von Rot über Lachsfarben zu Weiß übergeht; die vierte Fraktion enthält neben dem Erbium *Thulium*, deutliche Mengen von *Ytterbium* u. etwas *Thorium*. — Größere Mengen Yttria werden besser vorher nach Muthmann u. Rölig (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1718; C. **98**. II. 408) und Muthmann u. Böhm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 49; C. **1900**. I. 397) abgeschieden. Ein besonderer Vorteil des Oxalocarbonatverf. ist darin zu sehen, daß die letzte Fraktion durch Eindampfen gewonnen werden kann. Bei diesen Unterss. wurde weiter das Resultat erhalten, daß aller Wahrscheinlichkeit nach das *Erbium* nicht einheitlich ist. — In einem Anhang wird mitgeteilt, daß die *Bromate der seltenen Erden* große Unterschiede in der Löslichkeit aufweisen, worauf vielleicht ein Trennungsverf. gegründet werden kann: Yttriumbromat ist am wenigsten l., die Salze des Holmiums, Dysprosiums u. des Erbiums folgen dann in dieser Anordnung. (Chem. News **95**. 181—82. 19/4. [10/1.] Durham, N. H. New, Hampshire College.) Franz.

G. Magri und **G. Ercolini**, *Quantitative Trennung des Eisens vom Titan und vom Aluminium. Anwendung der Membran zur quantitativen elektrolytischen Analyse.* Sehr viele Mineralien, so fast alle Tone, enthalten *Titan*, zu dessen Nachweis nach Lévy die Rotfärbung dienen kann, welche Hydrochinon in Ggw. von Titansäure in schwefelsaurer Lsg. noch bei $^1/_{100000}$ Ti gibt. Man braucht zur Ausführung dieser Rk. das betreffende Mineral nur mit H_2SO_4 bis zur B. weißer Dämpfe zu erhitzen und nach dem Abkühlen etwas Hydrochinon zuzugeben. Diese Rk. auf Ti verliert an Zuverlässigkeit bei Ggw. von *Wolframsäure*. Zur quantitativen Trennung des Ti von Fe etc. empfehlen Vff., das betreffende Mineral mit Kaliumdisulfat

zu schm., in k. W. zu lösen, wiederholt dann mit konz. H_2SO_4 bei nicht zu hoher Temperatur zu erhitzen, die sirupöse Fl. in W. zu gießen, im Filtrat mit überschüssigem Kaliumnatriumtartrat und NH_3 zu versetzen und dann in der Si-freien Fl. Fe, Al und Ti elektrolytisch zu trennen. Zu diesem Zweck benutzen Vff. eine poröse Membran in einem besonderen App. (Fig. 57), bei dem die Kathode von einer Platinschale *A* gebildet wird, während die positive Platinelektrode *C* in ein mit Pergamentpapier *D* verschlossenes Glasgefäß *B* taucht, das von einem Glasträger *M* gehalten wird, durch den es unten zusammengeschnürt wird.

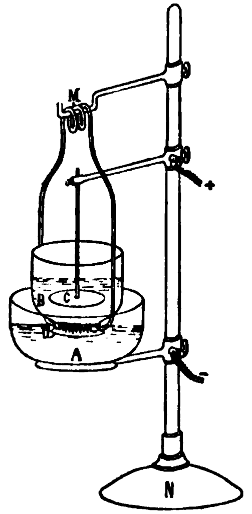


Fig. 57.

In *A* bringt man die von Si befreite Fl., enthaltend Fe, Al u. Ti, nach Zusatz von Kaliumnatriumtartrat u. etwas NaOH, in *B* mit NaOH versetztes W. u. leitet einen Strom von 110 Volt mit einer Stromdichte an der Kathode ND_{100} = 0,39 u. zuletzt 0,78 durch, so daß sich das Eisen kompakt u. kohlenfrei abscheidet. Die Elektrolyse kann bis 24 Stunden dauern; man muß dafür sorgen, daß die Anodenflüssigkeit nicht zu sauer und die Kathodenflüssigkeit nicht zu alkal. wird. Nach beendeter Abscheidung wäscht man die Platinschale mit W., dann mit A., trocknet bei 90°, gießt zur Fl. den Inhalt von *B* hinzu, säuert mit H_2SO_4 an, dampft ein bis zur vollständigen Verkohlung der Weinsäure und der Membran, nimmt mit konz H_2SO_4 auf, erhitzt, wirft in mit NH_4Cl und NH_3 versetztes W., fällt so Al und Ti, filtriert, wäscht, erhitzt mit einer 26° Bé.-ig. NaOH, wobei das Al in Lsg. geht, und Titananhydrid ungelöst bleibt und als solches gewogen wird. Das Filtrat erhitzt man behufs Best. des Al mit überschüssigem NH_4Cl und NH_3. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 331 bis 336. 3/3*. Pisa. Allgem. chem. Univ.-Institut.) Roth-Cöthen.

Jean Vamvakas, *Nachweis von Gelatine im Stärkesirup.* Zum Nachweis der zur Verfälschung des Stärkesirups verwendeten Gelatine benutzt Vf. das Nesslersche Reagens (vgl. S. 676 u. 1158). Man gibt in ein Spitzglas 20 ccm der zu untersuchenden Fl. und fügt 4 ccm Nesslersches Reagens hinzu; beim Umschütteln erhält man sofort einen gelatinösen Nd. Bei Abwesenheit von Gelatine ist derselbe braun bis schmutzig bleigrau gefärbt und setzt sich nur langsam ab, während er, wenn Gelatine zugegen, schmutzig grau ist, selbst bei Zusatz von nur 5‰, und sich sehr rasch zu Boden setzt, wenn die Gelatinemengen 20% betragen. Beim Kochen erhält man die gleichen Rkk. Es empfiehlt sich, jedesmal zum Vergleich reinen und mit Gelatine versetzten Sirup zu verwenden. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 139—40. 15/4. Canea.) Dittrich.

E. Baier u. P. Neumann, *Die refraktometrische Untersuchung von Milch und Sahne und ihre Verwendbarkeit in der Nahrungsmittelkontrolle.* Gegenüber dem Gerberschen Verf. bietet die refraktometrische Unters. der *Milch* den Vorteil, daß man außer der Fettbest. gleichzeitig auch Anhaltspunkte über die sonstige Beschaffenheit der Milch erhält; da eine refraktometrische Best. sehr rasch ausführbar ist, lassen sich in kurzer Zeit eine große Zahl Milchproben untersuchen. Das ur-

sprünglich von WOLLNY angegebene Verf. benutzt die Refraktion einer konz. Ä.-Fettlsg. von 17,5° zur Best. des Fettgehaltes; dasselbe ist verschiedentlich abgeändert worden, z. B. bringt KÖNIG in seiner „Unters. landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe" 1906. S. 463, die Angaben NAUMANNS (Milch-Ztg. **29**. 50). Vff. haben nun auf Grund langjähriger Erfahrung dem Verf. folgende von der bisherigen Ausführung sehr abweichende Form gegeben: Mittels einer Überlaufpipette werden von der gut durchgeschüttelten Milch 20 ccm in ein mit angebundenem Kork und Nummer versehenes Zentrifugenröhrchen gegeben, welches in ein besonders konstruiertes Wasserbad von 17,5° kommt. Zu der Milch gibt man dann aus einem Tropffläschchen 3 Tropfen Eg. und ebenfalls aus einer Überlaufpipette (Fig. 58) 4 ccm Ä. (D. 0,720), welcher mit W. bei 17,5° gesättigt ist, stopft das Röhrchen zu u. schüttelt es in einem im Original abgebildeten Schüttelkasten 5 Min. lang. Hierauf wird mit einer Eintauch- oder WOLLNYschen Revolverpiptte oder Bürette 1 ccm Kupfer-Kalilauge (500 ccm 50%ig. Kalilauge, 250 ccm dest. W., 250 ccm Glycerin u. 120 g Kupfercarbonat, welch' letzterer erst mit dem Glycerin anzureiben ist) zugesetzt, das Röhrchen dann so lange hin- u. hergeneigt, bis eine völlige Lsg. der Milch erreicht ist, und 5 Min. zentrifugiert. Nach erneutem Temperieren wird die abgeschiedene Ä.-Fettlsg. auf ihren Brechungsexponenten mittels des ZEISS-WOLLNYschem Milchfettrefraktometers untersucht, und mit Hilfe einer im Original angegebenen Tabelle werden sodann die Fettprozente abgelesen. — Zur Fettbest. in *Sahne* muß 1 Tl. mit 9 Tln. Magermilch von bekanntem Fettgehalt verdünnt werden. — Bestimmt man die *Refraktion der blauen Lsg.* unter der Ätherschicht, welches die fettfreie Trockensubstanz enthält, indem man die Entnahmepipette erst unter der Fettschicht öffnet, so hat man daran einen Anhalt bezüglich der event. stattgehabten Wässerung; eine Refraktometerzahl unter 20° läßt, wie aus einer Tabelle zu ersehen, die Milch verdächtig erscheinen, da diese Zahl 8% einer fettfreien Trockensubstanz entspricht. — Ebenso kann die *Refraktion des Milchserums* zum Nachweis der Wässerung dienen. Zur Fällung des Caseins dient das von RIEGLER (Ztschr. f. anal. Ch. **37**. 22; C. **98**. I. 800) angegebene Asaprolreagens, eine Auflösung von 70 g Asaprol u. 55,8 g krystallisierter Citronensäure in h. W., dieselbe gibt eine Refraktometerzahl von 8,5 oder ist durch Zugabe weiterer Citronensäure auf diese Zahl zu bringen. Man vermischt gleiche Teile (je 5 ccm) Reagens und Milch, schüttelt um und untersucht das sich bald abscheidende klare Serum. Als Grenzzahl für den Verdacht der Wässerung gilt die Refraktometerzahl 8,0, wie durch eine Tabelle belegt ist. — Auch die *Best. des Milchzuckers* kann mittels des Refraktometers erfolgen: 5 ccm Milch werden in einem Schüttelfläschchen mit 5 Tropfen einer 4%ig. $CaCl_2$-Lsg. versetzt, das Fläschchen verkorkt, mit Bindfaden überbunden ins siedende Wasserbad gesetzt, darin 10 Min. lang erhitzt und zum Erkalten ins Temperierbad gebracht. Zur Unters. saugt man einige Tropfen des k. Serums in ein Glasröhrchen, das in dem eingetauchten Ende behufs Filtration des Serums mit einem Baumwollstöpfchen versehen ist, und bringt einige Tropfen des so filtrierten Serums auf das Refraktometer. Aus einer im Orginal angegebenen Tabelle läßt sich dann aus der gefundenen Refraktometerzahl der Milchzuckergehalt entnehmen. Bei Kuhmilch gibt das Verf. Resultate, welche mit dem gewichtsanalytischen gut übereinstimmen, versagt aber bei Milch von anderen Kühen, weil die erhaltenen Sera eiweißhaltig u. trüb bleiben. — Sämtliche App. für die refraktometrische Milchunters. sind von P. ALTMANN, Berlin N.W., Luisenstr. 47, zu be-

Fig. 58.

ziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 369—84. 1/4. Febr. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.) DITTRICH.

C. H. Bedford u. R. L. Jenks, *Die Bestimmung höherer Alkohole in Spirituosen. I. Teil. Die „Ester-Jod"-Methode.* Die Vff. machen genaue Unterss. mit Hilfe der ALLEN-MARQUARDTschen Methode, deren Resultate in Tabellen wiedergegeben werden. Sie finden, daß man ausgezeichnete Resultate für die Gesamtmenge höherer Alkohole erhält, wenn man folgende Arbeitsbedingungen innehält: 1. Verdünnen des zu untersuchenden Spiritus auf 20 Vol.-% Äthylalkohol. — 2. Zusatz von 25 g trockenen, gekörnten Chlorcalciums zu 30 ccm Fl. — 3. Schütteln mit zwei aufeinanderfolgenden Mengen von 50 ccm CCl_4. — 4. Waschen der 100 ccm CCl_4 mit zwei aufeinanderfolgenden Mengen von 30 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung. — 5. Veresterung der höheren Alkohole in der CCl_4-Lsg. — 6. Schließliche Anwendung der Jodmethode. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 123—26. 28/2. [7/1.*] Kasauli. Central Excise Lab. for India.) POSNER.

Ph. Schidrowitz, *Die Bestimmung von Aldehyden und Furfural in Whisky.* Gegenüber den Angaben von TOLMAN u. PRESCOT (S. 192) weist Vf. darauf hin, daß er bei mit Caramel gefärbten Branntweinen die Klärung mit Bleiacetat gleichfalls als nicht anwendbar erklärt und die Best. von Aldehyden u. Furfural im Destillat empfohlen hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 348—49. März. London, W. C.) ALEXANDER.

W. L. Dubois, *Die Verwendung von Schwefelkohlenstoff bei der Bestimmung von Salicylsäure im Wein.* Bei der *Best. von Salicylsäuren in Weinen* pflegt man den störenden Einfluß, den die Ggw. von Gerbsäure, Farbstoffen u. anderen Substanzen auf die Rk. zwischen Ferrisalzen u. Salicylsäure ausübt, dadurch zu beseitigen, daß man das Ätherextrakt mit PAe. auszieht. Nach Verss. des Vf. wird von PAe. nur ein kleiner Teil der vorhandenen Salicylsäure aufgenommen. Vf. hat deshalb andere Lösungsmittel (Bzl., CS_2, CCl_4, Chlf., PAe. 90% + Ae. 10%) auf ihre Verwendbarkeit für diesen Zweck geprüft u. hat gefunden, daß *Schwefelkohlenstoff* die vorhandene Salicylsäure am vollkommensten extrahiert. Chlf. und ätherreiche PAe.-Ä.-Gemische lösen zuviel Farbstoff. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 293—94. März. U. S. Dep. of Agr., Bur. of Chem.) ALEXANDER.

H. Astruc, *Zum Nachweis der fremden Farbstoffe in Rotweinen mittels Formol.* Der von JEAN und FRABOT (S. 1157) vorgeschlagene Nachweis fremder Farbstoffe im Rotwein gelingt nach Erfahrungen des Vfs. nur bei gewöhnlichen Weinen, während er bei sogen. Spezialweinen versagt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 140 bis 141. 15/4. Gard. Önolog. Station.) DITTRICH.

Fr. Mihr, *Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Pulver- und Sprengstoffindustrie).* Die Kontrolle der *Abrauchmethode*, die nach LUNGE u. BERL (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1681; C. 1905. II. 1611) keine zuverlässigen Resultate liefern soll, führte zu folgenden Resultaten: *Schwefelsäuren*, in zur Analyse ausreichenden Mengen auf 100° erhitzt, verlieren keine titrimetrisch feststellbaren Mengen H_2SO_4. — Aus reinen HNO_3-H_2SO_4-Gemischen läßt sich die H_2SO_4 durch $^1/_2$—1 stdg. Abrauchen bis auf 0,1% genau best.; bei Gemischen, die geringe Mengen Nitrocellulose enthalten, gibt die Methode bis auf 0,1% genaue Resultate, wenn die Mischsäure genügend lange (1—$1^1/_2$ Stdn.) auf dem Dampfbad unter Wasserzusatz erhitzt wird. Für alle nitrosohaltigen SS. sind ca. 25 ccm W. zuzusetzen. Manche Abfallsäuren, z. B. von der Nitrierung von Phenol u. Toluol, die zur B. von Oxalsäure etc. neigen, lassen sich nicht nach der Abrauchmethode prüfen. Reine Mischsäuren u.

die Abfallsäuren der Sprengöl- u. Schießwollebetriebe lassen sich nach möglichster Befreiung von Sprengöl oder Schießbaumwolle nach der Abrauchmethode mit für die Praxis vollkommen ausreichender Genauigkeit bestimmen. (Chem.-Ztg. **31**. 324 bis 326. 27/3.; 340—42. 30/3.) BLOCH.

Technische Chemie.

E. J. Köhler, *Reinigung von Oberflächenwasser durch Filtration, Lüftung und Durchlichtung nach dem Verfahren von Puech.* Die vom Ingenieur CHABAL nach dem System PUECH errichteten Anlagen zur Reinigung von Oberflächenwasser, welche sich in Frankreich einzuführen scheinen, beruhen auf dem Prinzip, das Rohwasser unter Zuhilfenahme von Grob- u. Vorfiltern unter gleichzeitiger Einw. von Luft u. Licht so weit zu reinigen, daß sie nunmehr auf Feinfilter gebracht werden, die das W. völlig entkeimen und die letzten Suspensionen entfernen sollen. Die Grob- und Feinfilter sind treppenförmig hintereinander gelegt, und durch Anordnung von Überläufen u. Kaskaden, die zwischen den einzelnen Filtern eingeordnet sind, wird die Imprägnierung des W. mit Luft und die Einw. des Lichtes ermöglicht. Die Grob- u. Vorfilter bestehen aus grobkörnigerem Kies und Sand, ebenso die Feinfilter; letztere sind aber nach Art unserer Feinfilter aufgebaut. Nach französischen Angaben soll die Wrkg., auch in bakteriologischer Hinsicht, eine gute sein. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 282—84. 30/3. Zerbst.) PROSKAUER.

H. Schlegel u. **E. Merkel**, *Zum Vorgang der Wasserenteisenung.* Um das im Pegnitztale vorhandene, mitunter stark eisenhaltige Grundwasser für die Nürnberger Wasserversorgung nutzbar zu machen, haben Vff. verschiedene Enteisenungsverff. geprüft: 1. Das *Verf. von A. Bock in Hannover.* Dasselbe arbeitet, wie das von LINDE u. HESS angegebene, mit geschlossenen „Druckfiltern", die mit Blutbuchenholzwolle gefüllt sind. Das Verf. hat den Vorteil, daß die Filter direkt in die Druckleitung eingeschaltet sind. Das benutzte Versuchsfilter besaß einen Querschnitt von 1,43 qm bei einer Schichthöhe von rund 1 m. Seine Leistungsfähigkeit blieb gleichmäßig auf 8 Sek.-l stehen. Es trat also keine Verstopfung des Filters ein. W. mit verschiedenem Eisengehalte wurde behufs Lüftung zunächst in ein Reservoir fallen gelassen u. gelangte von hier aus in den App. — Bei diesem Verf. wird der Grad der Enteisenung nicht durch die Menge des vorhandenen Fe beeinflußt; die Menge des entfernten Fe betrug im Mittel nur 52,2%. Es eignet sich sonach das BOCKsche Enteisenungsverf. nur für Wässer mit niedrigem Eisengehalte (0,6 lmg). Im BOCKschen Druckfilter tritt eine beträchtliche Anreicherung des Bakteriengehaltes ein. Vff. gestehen zu, daß dadurch zwar das filtrierte W. noch keine gesundheitsschädliche Beschaffenheit annehme, sie halten aber diese Bakterienvermehrung doch für eine unangenehme Beigabe. Deshalb wird in Hannover die Holzwolle in gewissen Zeiträumen sterilisiert, wodurch die einfache Betriebsweise des BOCKschen Verf. beeinträchtigt wird.

2. Die Aktiengesellschaft für Großfiltration und Apparatebau in Worms liefert ein Filter — *Aggaverbundfilter* — für die Enteisenung. Dieses besteht aus Sandkies, dessen Filterfläche durch Einsetzen hohler Zylinder aus angefrittetem Glassand vergrößert ist. Das benutzte Filter hatte einen Querschnitt von 5 qm; die Zahl der eingesetzten Filterkerzen betrug 54, wodurch die Filterfläche auf 46,5 qm erhöht wurde. Die quantitative Leistungsfähigkeit des Filters verminderte sich nach drei Tagen durch Verstopfen auf die Hälfte und mußte daher nach dieser Zeit durch Zurückspülung gereinigt werden. Dieser Prozeß dauert ca. 15 Min. Das Rohwasser wurde teils gelüftet, teils ungelüftet dem Filter zugeführt. — Das

W. wird selbst unbelüftet in diesem Filter nahezu völlig von seinem Eisengehalte befreit. Eine Bakterienvermehrung findet nicht statt, vielmehr wird ein bakteriologisch unreines Filter bei der Filtration von nahezu keimfreiem Rohwasser ziemlich rasch ausgewaschen.

Das 3. von den Vff. geprüfte Verf. ist einem der im Hamburger Staatsgebiete angewandten Verf. nachgebildet (LÜBBERT, Vrtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege 37. 581). Das Rohwasser fällt behufs Lüftung zunächst auf ein treppenförmiges Gestell und von diesem auf ein einfaches Sandfilter von 1 mm Korngröße. Die Leistungsfähigkeit beträgt bei 1,5 qm Filterfläche und 0,3 m Schichthöhe 40—60 l in der Minute. Das Eisen schied sich schon an der Oberfläche des Filters aus. Die Rückspülung ist erst nach 3—4 Wochen notwendig. Die Resultate sind hinsichtlich Eisenentfernung und in bakteriologischer Beziehung befriedigende.

Vff. erörtern die Beziehungen des Enteisenungsvorganges zu dem Filtermaterial und zu der Lösungsform des Eisens im W. Es ist immer eine bestimmte Porengröße des Filtermaterials erforderlich, um eine Wrkg. zu erzielen. Da in einzelnen Filtern die Enteisenung beim ungelüfteten W. vor sich geht, und sich das Eisen auch hier schon an der Oberfläche der Sandschicht ausscheidet, so wird der Anstoß zur Abscheidung hauptsächlich durch den Sand gegeben. Das Verhalten des Eisens zeigt, daß das Eisen im W. kolloidal gelöst sein muß, indem die geringe Menge der aus dem Boden aufgenommenen organischen Stoffe das Schutzkolloid abgibt, welches das Eisen in Lsg. hält. Das Eisenhydrosol wird demgemäß durch den Sand infolge von Adhäsion oder Absorption zurückgehalten und darauf durch den im W. gel. O oxydiert. Das gebildete $Fe_2(OH)_6$ (oder nach VAN BEMMELEN die Absorptionsverb. von Fe_2O_3 mit H_2O) trägt dann noch zur Eisenausscheidung bei, indem es einerseits nach LOTTERMOSER selbst Gel-bildend zu wirken vermag, andererseits durch Verengerung der Filterporen das tiefere Eindringen von Kolloidteilchen in das Filter verhindert. (Chem.-Ztg. 31. 396—98. 17/4. Nürnberg. Städt. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) PROSKAUER.

H. Lührig, *Die Ursachen der Grundwasserverschlechterung in Breslau.* (Vgl. S. 1466.) Vf. gibt eine Übersicht über die Lage der Entnahmestellen für das Breslauer Grundwasserwerk, über die geologischen u. hydrologischen Verhältnisse nach den Gutachten der von der Stadt Breslau hinzugezogenen Sachverständigen; er berichtet weiter über die chemische Zus. des Grundwassers vor, während u. nach der Kalamität im März und April 1906. Nach diesen Analysen war während der letzteren der Gehalt an gel. Mineralstoffen im W. fast auf das 3fache gestiegen; am stärksten sind daran die Sulfate, zu denen sich als anscheinend neue Verb. das $MnSO_4$ gesellt hat, beteiligt. Vorübergehend nahm das W. eine schwach saure Rk. an. Vf. bespricht die Deutungen für das Auftreten dieser Erscheinungen und macht darauf aufmerksam, daß das V. von Mn im Grundwasser kein sehr seltenes sei (vgl. dazu PROSKAUER, Offizieller Ber. über die 18. Hauptvers. Preuß. Medizinalbeamten 1901. 58). Es wird dann eine Schilderung der geologischen Beschaffenheit speziell des Tschechnitzer Geländes gegeben und über die chemischen Bodenunterss. berichtet. Auf Grund seiner Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß es für die Breslauer Wasserkalamität keine andere Erklärung, als das Herauslösen sekundär gebildeter Salze durch das Überflutungswasser aus dem Boden und das Einschwemmen derselben in das Grundwasser gäbe. Es werden diese Punkte eingehend und daran anknüpfend die Sanierungsmaßregel besprochen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 441—83. 15/4. Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) PROSKAUER.

H. Seyffert, *Über Weich- und Brauwasser.* Die Besprechungen kommen zu

der Schlußfolgerung, daß zur Erzeugung eines bestimmten Biertypus vor allen Dingen ein Weichwasser von bestimmter typischer Zus. erforderlich sei. Das Weichwasser bestimmt den Grundcharakter des Malzes. Damit im Einklang steht die Tatsache, daß die 3 eigenartigsten Malztypen mit 3 grundverschiedenen und durchaus typischen Weichwässern erzeugt werden. 1. Der Pilsener Typus erfordert ein sehr weiches W. mit höchstens 20 mg im l Rückstand, wenig kohlensauren Erden und sehr wenig Gips. — 2. Der Münchener Typus braucht ziemlich harte bis harte WW., etwa von 35—85 mg im l Rückstand, hohen Gehalt an Calcium- und Magnesiumdicarbonat, gegenüber welchem der meist niedrige Gehalt an Sulfaten nicht in Betracht kommen kann. — 3. Der Dortmunder Typus erfordert ausgesprochen harte WW., in denen Gips vorherrscht, u. der Gehalt an Dicarbonaten nicht unbeträchtlich sein muß, aber doch hinter dem Gips zurücktritt. (Ferner auch reich an NaCl). — Es muß als nicht rationell bezeichnet werden, wenn man mit einem gipsreichen, aber carbonatarmen W. ein dunkles Malz erzeugen will, ebensowenig rationell wäre es, mit carbonatreichem W. ein helles Malz zu erzeugen. — Das Brauwasser übt ebenfalls einen starken Einfluß auf den Charakter des Bieres aus; doch tritt dieser Einfluß stark zurück, wenn nicht das Weichwasser bereits in dem entsprechenden Sinne vorgearbeitet hat. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 199 bis 202. 12/4. 214—17. 19/4. St. Petersburg. Lab. d. Kalinkinbrauerei.) Prosk.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, *Die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff.* In Übereinstimmung mit Bolis (S. 75) und im Gegensatz zu Jürgensen (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1546; C. **1906**. II. 1145) wird festgestellt, daß *Gußeisen* in Ggw. von W. von CCl_4 so stark angegriffen wird, daß gußeiserne Extraktionsapparate nicht verwendet werden können. In ähnlichem Maße wird *Kupfer* angegriffen. Da das sehr widerstandsfähige Nickel zu teuer ist, müssen die Apparate aus homogen verbleitem oder verzinntem *Schmiedeeisen* gebaut werden. Derartige Apparate haben sich in der Praxis sehr bewährt; besondere Armaturen hierfür läßt Vf. nach Konstruktion Buschmann durch Gebr. Reuling, A.-G., Mannheim, ausführen. Eine Kostenberechnung über Knochenextraktion zeigt einen wesentlichen Vorteil des Tetraextraktionsverf. gegenüber der Benzinextraktion (vgl. auch Brücke, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 100. 299; C. **1905**. I. 1674. **1906**. I. 163). Über die physiologische Wrkg. des CCl_4 vgl. C. **1906**. I. 1279. (Chem.-Ztg. **31**. 326—28. 27/3.) Franz.

Gustav Rauter, *Anorganische chemische Industrie.* Bericht über Fortschritte im 2. und 3. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 17—25. 15/1. Charlottenburg.) Bloch.

W. Bertelsmann, *Heizungs- und Beleuchtungswesen.* Fortschritte im Jahr 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 484—89. 1/11. 1906; 508—12. 15/11.; **6**. 106—11. 15/3.; 125 bis 29. 1/4. Tegel.) Bloch.

J. Paessler, *Gerberei.* Fortschritte im Jahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 515—18. 15/11. 1906; 529—34. 1/12.; 564—68. 15/12. Freiberg i. S.) Bloch.

Patente.

Kl. 18a. Nr. 181191 vom 22/2. 1905. [21/2. 1907].

Ernst Osten, Rombach, Lothr., *Verfahren zur Erzeugung von Stahl im Hochofen unmittelbar aus Erz.* Die wesentlichen Merkmale dieses neuen Verf. sind,

daß in den Hochofen nur so viel Reduktionsstoff zugegeben wird, daß er für die Reduktion der Eisenoxyde gerade oder kaum ausreicht, so daß beim Schmelzen Mangan, Silicium, Phosphor nicht reduziert werden u. der Kohlenstoff zum Kohlen des Eisens nicht ausreicht. Ferner ist wesentlich, daß man, um das Eisen zum Schmelzen zu bringen, so hoch erhitztes Gas in den Hochofen einführt, daß die durch das Gas eingeführte Wärme für die Reduktion der Erze und zum Schmelzen des erzeugten Stahles und der Schlacke ausreicht. Dabei darf das eingeführte Gas auf das Eisen nicht oxydierend einwirken; als solches kommen Stickstoff, Generatorgas etc. in Betracht. Um letzteres so erhitzt zu erhalten, wie es hier erforderlich ist, muß man in den Generator sauerstoffreiche oder hoch erhitzte Luft einführen.

Kl. 18a. Nr. 181516 vom 4/11. 1905. [26/2. 1907].

Utley Wedge, Ardmore (Penns., V. St. A.), *Verfahren zum Zusammenballen von Schwefelkiesklein mit Hülfe eines Metallsulfats als Bindemittel.* Anstatt wie bisher das Schwefeskiesklein mit dem Metallsulfat zu brikettieren, wird nun das *Erzklein* mit dem *Metallsulfat* (*Eisensulfat*, *Kupfersulfat*, *Bleisulfat*, *Zinksulfat*) so lange gerührt (o. dgl.), bis die Mischung eine gekörnte Form angenommen hat, in welcher es unmittelbar, ohne Gefahr des Zerfalles u. ohne B. von Staub in schädlicher Menge, in den Ofen eingeführt werden kann. Um den Zusammenhalt der Körner oder Kügelchen zu erhöhen, kann der Schwefelkies oder die Mischung während des Rührens so weit erhitzt werden, daß noch kein Schwefel entweicht.

Kl. 18b. Nr. 181888 vom 4/5. 1905. [7/3. 1907].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Erzeugung von Stahl aus rohem oder teilweise gereinigtem Eisen in einem mehrräumigen elektrischen Ofen, bei dem das Metall ununterbrochen verschiedene Räume des Ofens durchfließt und dabei der Oxydation, Reduktion und Rückkohlung unterworfen wird.* Bei diesem Verf. wird das Metallbad in der Ofenkammer, in welcher der elektrische Strom zugeführt wird, unter einer als Oberflächenwiderstand wirkenden Decke aus oxydierender Schlacke behandelt, während die Weiter- und Endbehandlung unter einer ebenfalls als Oberflächenwiderstand wirkenden Decke aus neutraler Schlacke in Kammern erfolgt, die parallel geschaltet sind und zur Abführung des Stromes dienen. Dabei werden die in bekannter Weise heb- und senkbar angeordneten Elektroden beim Abstich und bei Zuführung von neuem Rohstoff oder Schlacke so weit in das Bad eingesenkt oder so weit aus ihm herausgehoben, daß die verdrängte Metallmasse oder der frei gemachte Raum dem Rauminhalt der zugeführten oder abgestochenen Metallmassen angepaßt ist und Höhenveränderungen des Metallbades in den einzelnen Kammern daher vermieden oder geregelt werden können.

Kl. 21f. Nr. 182683 vom 18/1. 1905. [11/2. 1907].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen.* Diese *Leuchtkörper* (Fäden) aus hitzebeständigen *Unedelmetallen*, insbesondere aus *Molybdän*, *Wolfram*, *Vanadium*, *Tantal* werden in der Weise erhalten, daß unter Zusatz verkohlbarer organischer Bindemittel aus den Metallpulvern in bekannter Weise gepreßte Fäden in einer Kohlenstoff oxydierenden Atmosphäre erhitzt werden, welche so viel Wasserstoff in starkem Überschuß enthält, daß die Metalle unoxydiert bleiben und nur der Kohlenstoff durch den in geringer Menge vorhandenen oxydierenden Bestandteil des Gasgemisches, zweckmäßig Wasserdampf entfernt wird.

Kl. 21f. Nr. 182766 vom 1/11. 1904. [11/2. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 154262 vom 15/4. 1903; vgl. C. **1904.** II. 927.)
Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän.* Um den Prozeß des Hauptpat. abzukürzen, werden nun statt Kohlefäden, Glühfäden aus *wolframhaltigem*, bezw. *molybdänhaltigem Kohlenstoff* benutzt. Diese Fäden werden hergestellt, indem fein verteiltes Wolfram oder solche Wolframverbb., bezw. Molybdän oder Molybdänverbb. mit organischen Bindemitteln innig gemischt werden, worauf aus dem Gemisch Fäden geformt u. verkohlt werden.

Kl. 21f. Nr. 182967 vom 16/2. 1906. [18/2. 1907].
Johann Lux, Wien, *Egalisierverfahren für Glühkörper aus Wolfram und aus Molybdän.* Um die *Querschnittsunterschiede* der *Wolfram-* u. *Molybdänfäden* auszugleichen, werden nun die fertigen Fäden in geeigneten Gefäßen erhitzt (z. B. mittels des elektrischen Stromes) und dabei stark verd. *Dämpfen* von *Chlor*, *Brom*, *Jod* ausgesetzt. Dabei bilden diese flüchtige Verbb. mit den Metallen, welche an dem glühenden Faden, und zwar am stärksten an den heißesten und den dünnsten Stellen, wieder dissoziieren u. diese verstärken, so daß eine Egalisierung bewirkt wird. Diesen Kreisprozeß kann man auch in den fertigen Lampen dadurch ausführen, daß man diese nach dem Evakuieren mit stark verd. *Halogendämpfen* oder Verb. der Halogene füllt, so daß ein ständiger Transport der Materie während des Brennens u. damit ein fortwährendes *Egalisieren* erfolgt.

Kl. 21g. Nr. 182394 vom 1/3. 1905. [4/2. 1907].
Peter Bergell u. Adolf Bickel, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Radiumemanation.* Zur Gewinnung der *Radiumemanation* werden die radiumhaltigen Materialien (*Radiumsalze, radioaktive Uranpecherze*) mit Wasser erhitzt und die mit Wasserdampf entweichende Emanation durch fraktionierte Kühlung von der Hauptmenge des Wassers befreit, während der Rest desselben mit der Emanation zusammen durch fl. Luft kondensiert wird.

Kl. 22a. Nr. 181124 vom 2/3. 1906. [7/2. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 174905 vom 6/9. 1905; vgl. C. **1906.** II. 1540.)
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Die gleichen wertvollen Farbstoffe wie nach dem Hauptpat. werden nun auch erhalten, wenn man die Kombination in Ggw. *organischer SS.* oder in neutraler Lsg. vornimmt.

Kl. 22a. Nr. 181326 vom 10/5. 1904. [23/2. 1907].
Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Nachchromierbare, bezw. nachkupferungsfähige *o-Oxymonoazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man die *Mono-, Di- und Trisulfosäuren des 1-Diazo-2-naphthols, bezw. Naphthalin-1,2-diazooxyds* in der nach Pat. 171024 (vgl. C. **1906.** II. 474) erhältlichen Form mit α-Naphthol, den Monosulfosäuren u. Carbonsäuren der beiden Naphthole, den Aminonaphtholen und ihren Sulfosäuren, mit Ausnahme der 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure in stark alkalischer konzentrierter Lsg. kombiniert. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus essigsaurem Bade in ziegelroten bis dunkelviolettschwarzen Tönen, welche durch Nachbehandlung mit Bichromat in rötlich- bis blauschwarze, mit Kupfersulfat in rotviolette bis blaue Nuancen von ausgezeichneter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil unübertroffener Walk- u. Pottingechtheit übergehen.

Kl. 22a. Nr. 181714 vom 28/12. 1904. [23/2. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.* Die Diazotierung der 1,2-Aminonaphthols, bezw. seiner Sulfosäuren gelingt nur leicht, wenn man vorher Säureradikale in dieselbe einführt und können auf diese Weise beizenfärbende Oxymonoazofarbstoffe erhalten werden, und zwar indem man die Diazoverbb. der im *Hydroxyl acidylierten 1 : 2-Aminonaphtholsulfosäuren* mit Aminen u. Phenolen kombiniert u. darauf die Acidylgruppe abspaltet. Behandelt man z. B. das basische Natriumsalz der Aminonaphtholsulfosäure 1 : 2 : 4 mit der berechneten oder wenig überschüssigen Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur, so findet Acetylierung statt, und zwar scheint die Acetylgruppe entgegen der Erwartung ausschließlich an der Hydroxylgruppe einzugreifen. Versetzt man nämlich die Reaktionsfl. (falls mit überschüssigem Anhydrid gearbeitet wurde, verwendet man entsprechend mehr Alkali, so daß nach beendeter Acetylierung noch völlige Lsg. erhalten bleibt und auf rotes Lackmus eben noch schwach alkal. Rk. angezeigt wird) mit Mineralsäure und unter Eiskühlung mit Nitrit, bis auch bei längerem Zuwarten Jodpapier noch Rk. zeigt, so erhält man eine Diazoverb., welche sich gelb krystallinisch abscheidet u. mit Azokomponenten leicht kuppelt. Ihrem Verhalten nach liegt die *o-Acetoxydiazonaphthionsäure* vor. Sie kuppelt z. B. mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff, der allmählich, rascher beim Erwärmen infolge der Abspaltung der Acetylgruppe in einen grünblauen Farbstoff übergeht. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt auch schon beim längeren Stehenlassen der oben genannten Diazoverb., denn schon nach Verlauf von einer Stunde zeigt sich, daß eine Probe mit alkal. β-Naphthollsg. nicht sofort und mit roter, sondern viel langsamer mit gelbgrüner, später blau werdender Farbe kuppelt, ein Verhalten, das der *o-Diazonaphtholsulfosäure* zugesprochen werden muß, welche sich zwar durch große Beständigkeit gegenüber Wärme auszeichnet, aber, wie zu erwarten, sich durch langsameres Kupplungsvermögen von der entsprechenden Acetylverb. unterscheidet. Die Diazonaphtholsulfosäure ist in W. zwl. Man erhält sie bequem in schönen, kleinen, glänzenden Blättchen, wenn man obengenannte *Diazoacetoxynaphthalinsulfosäure* in ziemlich verd. Lsg. herstellt, die Abspaltung der Acetylgruppe entweder bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt, oder ganz gelinde erwärmt u. die klare Lsg. mit Kochsalz oder Chlorkalium versetzt. Teilweise u. namentlich, wenn konzentriert gearbeitet wird, findet die Abscheidung schon ohne Kochsalz statt.

Kl. 22a. Nr. 181782 vom 27/3. 1906. [5/3. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die Alkoxylgruppe enthalten.* Die leicht zugänglichen Dioxyazofarbstoffe des Typus I., worin X den Rest von Benzol oder Naphtalin oder von Substitutionsprodd. derselben, bezw. von deren Sulfo- oder Carbonsäuren, Y β-Naphthol oder dessen Sulfosäuren (Mono-, Di- oder Tri-) darstellt, werden durch Alkylierungsmittel, z. B. Halogenalkyl, Dimethylsulfat, Benzylchlorid etc., in der Weise umgewandelt, daß zwar die eine in dem Ausgangsmaterial vorhandene Hydroxylgruppe alkyliert wird, die zweite hingegen unverändert bleibt. Man erhält somit Azofarbstoffe des Typus II., welche bisher nur in der Weise dargestellt werden konnten, daß ein Amin von der Formel III. diazotiert u.

$$\text{I.}\quad X{<}^{OH}_{N=N-Y} \qquad \text{II.}\quad X{<}^{OR}_{N=N-Y} \qquad \text{III.}\quad X{<}^{OR}_{NH_2}$$

(R = Alkyl etc.)

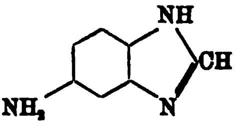
die erhaltene Diazoverb. mit β-Naphthol und dergl. gekuppelt wurde. Durch das

neue Verf. werden eine große Anzahl bekannter, aber trotz ihrer wertvollen Eigenschaften infolge der schwierigen Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials technisch nicht verwertbarer Farbstoffe leicht und billig darstellbar; dies gilt beispielsweise von den Farbstoffen, die sich von den Sulfoderivaten des 1-Amino-2-alkylnaphthols ableiten. Andererseits gestattet das Verf. die Darst. vieler Prodd., welche bisher überhaupt nicht erhältlich waren, weil die entsprechende zu diazotierende Aminoverb. nichtzugänglich ist.

Kl. 22a. Nr. 181783 vom 26/4. 1906. [1/3. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Zu wertvollen, basischen Farbstoffen, welche eine gute Affinität zur tannierten Baumwolle besitzen, gelangt man nun durch Kuppeln der Diazoverbindungen von *Aminobenzimidazolen* der allgemeinen Formel I. (worin X Wasserstoff oder Alkylradikale, wie Methyl, Äthyl etc. bedeuten kann) mit *Phenylmethylpyrazolon.* Die neuen Farbstoffe sind besonders geeignet zum Färben von Leder, Papier, Stroh und Jute. Außer bekannten Aminobenzimidazolen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 923 und **10**. 1692) wird nach der Patentschrift noch ein bisher nicht beschriebenes (Formel II.) verwendet, welches

I. $NH_2{-}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C{-}X$

II. 

man erhält, wenn man das bekannte *Triaminobenzol* (1 : 3 : 4) mit einem Überschuß von 90°/₀ig. Ameisensäure längere Zeit kocht und die gebildete *Formylverbindung des Aminobenzimidazols* durch Kochen mit verd. Schwefelsäure verseift.

Kl. 22d. Nr. 181125 vom 7/6. 1905. [7/2. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung klarer, bordeauxroter Schwefelfarbstoffe.* Zu gegenüber den Farbstoffen des Pat. 126175 (vgl. C. **1901**. II. 1107) wirklich *bordeauxrot färbenden Schwefelfarbstoffen* gelangt man nun, wenn man die *am Azinstickstoff alkylierten Safraninone* mit Schwefel u. Schwefelalkali erhitzt. Es sind dies z. B. die von in p-Stellung zur Methylgruppe alkyliertem m-Toluylendiamin sich ableitenden, im Gegensatz zu den nicht alkylierten Oxyazinen alkaliunl., am Azinstickstoff alkylierten Safraninone, welche zu besonders klaren bordeauxroten Schwefelfarbstoffen führen. Um recht klare Prodd. und solche mit möglichst wenig Blaustich zu erhalten, darf man mit der Temperatur nicht zu hoch gehen; doch auch die bei höherer Temperatur u. stärkerer Schwefelung erhaltenen Prodd. sind brauchbar. Geht man ferner von solchen am Azinstickstoff alkylierten Safraninonen aus, welche aus chlorierten p-Aminophenolen entstehen, so können die durch Austausch von Chlor gegen SH erhältlichen sehr klaren, chlorfreien Schwefelfarbstoffe auch in der Weise erhalten werden, daß man zunächst die Chloratome gegen SH-Gruppen durch Erhitzen mit Schwefelalkalien austauscht und die so erhaltenen Mercaptane dann weiter schwefelt und dadurch in die eigentlichen Schwefelfarbstoffe überführt. Die Patentschrift beschreibt Schwefelfarbstoffe aus dem aus *p-Nitrosophenol* und *Monoäthyl-m-toluylendiamin*, bezw. *Monomethyl-m-toluylendiamin* erhaltenen Safraninon. In derselben Weise reagiert z. B. die Benzylbase (aus *Benzyl-m-toluylendiamin*), ferner die vom p-Aminophenol durch Substitution sich ableitenden Derivate, wie z. B. die Farbbasen, welche aus *o-Chlor-p-aminophenol*, *p-Amino-o-kresol*, *p-Aminosalicylsäure*, *p-Aminophenol-o-sulfosäure* einerseits und *monoalkyliertem m-Toluylendiamin*

andererseits erhältlich sind. Die Nuancen der so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich kaum voneinander. Geht man mit der Temperatur höher, z. B. auf 140—160°, so werden etwas blauere Prodd. erhalten. Die Farbstoffbildung kann auch in alkoh. Lsg. mit oder ohne Druck vorgenommen werden, wozu zweckmäßig *Natriumpenta-* oder *-tetrasulfid* in wasserfreier oder -armer Form benutzt wird.

Kl. 22d. Nr. 181327 vom 20/1. 1904. [27/2. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe.* Erhitzt man im *hydroxylierten Kern halogenisierte Derivate hydroxylierter Azine* mit Schwefelalkalien, so werden mercaptanartige Körper erhalten. Die Prodd., welche als solche noch keinen Schwefelfarbstoffcharakter besitzen, werden, wenn sie mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung erhitzt werden, zu wahren Schwefelfarbstoffen von bordeauxroter bis violetter Nuance. Die so erhaltenen Farbstoffe sind ihrem Verhalten nach identisch mit denjenigen, welche durch direkte Verschmelzung der chlorierten Oxyazine mit Polysulfid entstehen. Als Beispiele werden verwendet das *dichlorierte Oxyazin*, welches durch Verkochen des *Indophenols aus o,o-Dichlor-p-aminophenol* u. *m-Toluylendiamin*, bezw. m-Phenylendiamin mit Weldonschlamm erhalten wird, u. a. Dabei lassen sich die am Azinstickstoff nicht alkylierten Ausgangsprodd. durch die entsprechenden alkylierten, sowie die entsprechenden arylierten Derivate: *Halogensafraninone*, *Halogensafranole* (z. B. durch direkte Halogenisierung oder durch Aufbau aus aryliertem m-Aminophenol gewonnen) ersetzen.

Bibliographie.

Archbutt, L., and **Deeley, R. M.**, Lubrication and Lubricants. 2. edition, enlarged. London 1907. 8. 560 pg. cloth. Mark 21,60.

Arndt, K., Technische Anwendungen der physikalischen Chemie. Berlin 1907. gr. 8. VII und 304 SS. mit 55 Figuren. Mark 7.

Austin, A. E., Manual of Clinical Chemistry. London 1907. 8. cloth. Mark 5,20.

Elsner, F., Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- u. Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen und Handelsprodukten, bei hygienischen und bakteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen u. Harnanalyse. 8., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Hamburg 1907. gr. 8. XVIII und 1092 SS. mit 194 Figuren. Mark 20.

Lehmann, P., Über die Ausführung von Destillationen u. Siedepunktsbestimmungen im Vakuum des Kathodenlichts. Zürich 1906. 8. 78 SS. mit Figuren.

Ljubawin, N., Technische Chemie. Band VI: Schwere Metalle. Teil 2. St. Petersburg 1907. 8. Mark 15.

Marpmann, G., Die Nahrungs- und Genußmittel. Band I: Nahrungsmittel aus dem gesamten Tierreich. Abteilung 1: Milch- und Molkereiprodukte. Leipzig 1907. gr. 8 mit Abbildungen. — Lieferung 6: SS. VIII und 241—297. Jede Lieferung Mark 1,50.

Abteilung 1, jetzt vollständig, 305 SS. mit Abbild. Mark 9.

Ramsay, W., Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. 3. Auflage. Ins Deutsche übertragen von **M. Huth.** Halle 1907. gr. 8. VII u. 160 SS. mit 8 Figuren. Mark 5.

Schlufs der Redaktion: den 27. Mai 1907.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,
Chemiker am Militärversuchsamte.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

Preis 4 Mark.

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav.

Preis 2 Mark.

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton" (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft.

Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fest[er] und flüssiger Form. [16…

Ia. Säurefeste Phosphorbronze,

sowie Ia. Rot- und Messing-Guss

liefern als Spezialität

Ostertag-Werke Akt.-Ges.,

Aalen (Württemberg). [185]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 *M*.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

---

[127]

Chemische Fabrik,

glänzend steigende Resultate, zuletzt ca. 17000 M. p. a. Netto-Verdienst, ist verkaufen. Erforderlich incl. Betriebskapital ca. 50000 M. Off. unter S. 8733 an Heinr. Eisler, Hamburg. 1…

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik.

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

Braunstein bis 95

Flußspat, Wither[it]

und andere Bergprodukte in jeder Kö[r]nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co.,

Dampfmineral-mahlwerke.

Arnstadt i. Th. [1…

Die Ausgabe der Nr. 26 und des Registers erfolgt Anfang Juli.

Nr. 25.
S. 1717—1764.

1907. Bd. I.
19. Juni.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kleine (A.), Gasentwicklungsapp. 1717.
Southerden (F.), Gasentwicklungsapp. 1117.
Reinganum (M.), Elektrolyt. Selenzelle 1717.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nordmeyer (P.), Physik u. physikal. Chemie 1718.
Morosow (N.), Krystallisationswasser 1718.
Earl of Berkeley, Anwendb. der Van der Waalsschen Gleichung auf Lsgg. 1718.
Bogojawlenski (A.) u. Ssacharow (N.), Krystallisationsgeschwindigkeit der isomorphen Mischungen 1719.
Guyot (J.), Nernstsche Theorie der Flüssigkeitsketten mit gleichen Endpunkten 1720.
Schaum (K.), Wissenschaftl. Photographie 1720.
Villard (P.), Positive Lichtsäule und Melde-Effekt 1720.
Ipatiew (W.), Reduktionskatalyse bei hohen Temperaturen und Drucken 1720. — Reduktionskatalyse in Ggw. von Metalloxyden bei hohen Temperaturen u. Drucken 1721.

Anorganische Chemie.

Horton (F.), Entlad. negativer Elektrizität an heißem Ca und an Kalk 1722.
Bruninghaus (L.), Phosphorescenz manganhaltiger Ca-Verbb. 1722.
Dobrosserdow (D.), Hydrat des bromsauren Al 1723.
de Kowalski (J.) u. Garnier (C.), Phosphorescenz der seltenen Erden 1723.
Lunt (J.), Europium in Sternen 1723.
Karl (A.), Triboluminescenz von zinkhaltigen Substanzen 1723.
Elster (J.) u. Geitel (H.), Radioaktivität des Pb 1724.
Puschin (N.), Potential metallischer Legierungen 1724.
Kurnakow (N.) u. Shemtschushny (S.), Legierungen v. Cu mit Ni u. Au 1727.
Friedrich (K.) u. Leroux (A.), Zink und Arsen 1729.
Friedrich (K.), Eisen und Arsen.
Friedrich (K.) u. Bennigson (F.), Nickel und Arsen 1730.

Organische Chemie.

Charitschkow (K.), Substituierte Mercurammoniumverbb. 1730.
Diels (O.) u. Stern (M.), Kondens. von Oxalestern mit Dimethylketol 1731. — Diacetylmonoxim und Spaltung seiner Benzoylverb. 1732.
Menschutkin (B.), Einw. von Fettsäuren auf Ätherate; Verbb. von $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit einbas. Fettsäuren 1733.
Steinkopf (W.) u. Bohrmann (L.), Nitroacetonitril; halogenierte Amidoxime 1733.
Steinkopf (W.), Trichloracetimidomethyläther 1735.
Houben (J.) und Pohl (H.), Geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocapronsäure 1736.
Doht (W.), Acetylcellulose 1736.
Menschutkin (B.), Verbb. von $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Derivaten der Kohlensäure 1736.
Schulze (H.), Einw. von C_6H_5MgBr auf Kaffein etc. 1736.
Petrenko-Kritschenko (P.), Einfluß der cycl. Bindung auf die Reaktionsfähigkeit 1737.
Charitschkow (K.), Scheidung der aromat. KW-Stoffe mittels fraktionierter Fällung aus Lsgg. in A. 1738.
Bogojawlenski (A.), Bogoljubow (P.) u. Winogradow (N.), Löslichkeit isomerer organ. Verbb. 1738.
Fröhlich (E.) und Wedekind (E.), Aktivierung des n-Butylmethylbenzylphenylammoniums 1739.
Hofmann (K. A.) und Bugge (G.), Verh. der Nitrile und Isonitrile gegen Metallsalze; Konstit. der Doppelcyanide 1740.
Bogojawlenski (A.) u. Winogradow (N.), Schmelzkurven der Mischungen von p-Azoxyanisol mit Benzol, Nitrobenzol und Dibromacetylen 1741.
Richter (O.), Myristicin und Derivate 1742.
Menschutkin (B.), Verbb. von $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen 1742.
Kunckell (F.), 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol 1742.
Klages (A.), Opt. Verh. v. Styrolenen 1742.
Kurssanow (N.), Derivate des Phenylcyclohexans 1744. — Phenylierte Naphthene 1744.
Speranski (N.), Einw. von Phosphortrisulfid auf Menthon 1746.
Wallach (O.) u. Wienhaus (H.), Terpene und ätherische Öle 1746.
Apitzsch (H.), Redukt. von Ketonen mit alkohol. Zinnsalzlsg. und HCl 1748.
Glassner (F.), Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure 1749.
Sachs (F.) u. Berthold (E.), 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure 1749.

Physiologische Chemie.

Eldredge (C. G.) u. Liddle (L. M.), Frucht von Smilacina racemosa und bifolia 1750.
Stoklasa (J.), Ernest (A.) u. Chocenský (K.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen und Isolierung der Atmungsenzyme 1750.
v. Liebermann (L.), [redacted] und Hämatolyse 1750.
Blum (L.) u. Fuld (E.), Best. des Fermentgehaltes im Mageninhalt 1751.
Preti (L.), Wrkg. der Salze auf das Gärvermögen der diastat. Fermente 1751.
Durig (A.), Biochem. Versuchsmethodik 1752.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ruff (O.), Färbende Substanz im roten Carnallit 1752.
Stokes (H. N.), Einw. von Lsgg. auf Pyrit und Markasit 1752.
Tschirwinski (Wl.), Podolit 1753.
Gautier (A.) u. Moureu (Ch.), Artes.-W. von Ostende 1753.
Smith (S. W. J.), Thermomagnet. Analyse von Meteoriten und Nickel-Eisen-Legierungen 1754.

Analytische Chemie.

Hopkinson (B.), Registrierendes Calorimeter für Explosionsverss. 1754.
Hawley (L. F.), Thallium 1754.
Puschin (N.), Elektrolyt. Trennung des Sn von Mn, Fe und Cr 1755.
Holde (D.), Verwend. alkohol. KOH oder NaOH bei Best. der Verseifungszahl 1756.
Thiele (H.) und Deckert (H.), Unters. der techn. Kohlensäure; Abhängigkeit des Druckes vom Reinheitsgrade 1756.
Andrlík (L.) und Staněk (V.), Best. der Saccharose im Osmosewasser 1757.
Fahrion (W.), Fettanalyse 1757.
Bennett (H. G.), Vorschriften für Hautpulver für die Gerbstoffanalyse 1758.
Mossler (G.), Einw. v. Brom auf ätherische Öle 1758.

Technische Chemie.

Lunge (G.), Probleme der angewandten Chemie 1760.
Wernicke u. Weldert, Gegenseitige Enteisenung und Entbräunung von eisenhaltigen u. durch Huminstoffe braungefärbten Grundwässern 1760.
Vogel (J. H.), Abwasser 1761.
Dost (K.), Volumenbest. der ungelösten Abwasserbestandteile 1761.
Jurisch (K. W.), Ammoniaksodaindustrie 1762.
Neumann (B.), Metallurgie und Hüttenkunde 1763.
Hofmann (H.), Pergamyn 1763.
Heinzelmann (G.), Spiritus- und Preßhefefabrikation 1763.
Klaudy (J.), Mineralöle etc. 1763.

Patente.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Schwefelfarbstoffe 1763*.
Giband (J.) u. Bang (O.), Darst. v. Schwefelzinkfarben 1763*.
Malzac (M.), Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben 1763*.
Potter (H. N.), Darst. von Mal- und Anstrichfarben 1764*.
Fireman (P.), Darst. von schwarzem Eisenoxyduloxyd 1764*.
Bibliographie 1764.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 25. 19. Juni.

Apparate.

A. Kleine, *Gasentwicklungsapparat.* Der App. des Verfassers besteht aus einer WOULFFschen Flasche (als Säurebehälter) mit 3 Hälsen, zwei Säuredruckgefäßen B u. C u. einem Gefäße A, dessen Rohr 10—20 mm in die WOULFFsche Flasche ragt. Das Rohr des Druckgefäßes C reicht bis zum Boden, das Rohr des Gefäßes B nur etwa 60 mm. A wird mit Schwefeleisen, Zink oder Marmor beschickt. Durch B wird die verd. S. eingefüllt, bis der Säurebehälter ganz und B etwa zur Hälfte gefüllt ist. Damit die Säure nicht in C steigt, wird dieses mit Quetschhahn oder Glasstab verschlossen. — Durch Öffnen des Hahnes von A findet die Entw. des Gases statt; sobald man den Hahn schließt, tritt die S. zurück und die Gasentw. hört auf. Im Säurebehälter trennen sich gesättigte und ungesättigte Säure, letztere ist oben auf, so daß bei neuerlicher Entw. stets die frische S. zur Rk. kommt. Die verbrauchte S. kann man durch Eindrücken von S. in B mittels eines Gummigebläses entfernen, in das mit dem Rohr auf den Boden reichende Gefäß C, wenn der Quetschhahn geöffnet wird. Dann wirkt die ungesättigte S. als Entwicklungssäure. — Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 655—56. 19/4. [8/3.]) BLOCH.

F. Southerden, *Ein verbesserter Gasentwicklungsapparat* (vgl. Chem. News **90**. 286; C. **1905**. I. 489). Der im Original abgebildete App. besteht aus einem 12 Zoll hohen Trockenturm, der in seinem oberen Teil das feste Reagens aufnimmt; den Abschluß gegen den unteren bildet ein lose aufliegender Glasstopfen. Das flüssige Reagens befindet sich in einer großen Standflasche, die durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Heberrohr, das zum unteren Turmraum führt; da dieses Rohr nicht weit unter dem Niveau in der Standflasche endet, so tritt immer unverbrauchte Lsg. in das Entwicklungsgefäß, denn die zurückkommende verbrauchte Fl. sinkt ihrer höheren D. wegen zu Boden. Außerdem trägt der Stopfen einen zylindrischen Trichter, dessen Stiel so weit durch den Stopfen reichen muß, daß die bei zu lebhafter Gasentw. verdrängte Fl. in den Trichter eindringt. Hiermit ist es ermöglicht, daß das Heberrohr beim Öffnen des Abzugshahnes des App. automatisch wiedergefüllt wird. Das Abzugsrohr ist mittels eines Stopfens in die obere Öffnung des Turmes eingesetzt. (Chem. News **95**. 207. 3/5. Exeter. Royal Albert Memorial College.) FRANZ.

Max Reinganum, *Beitrag zu einer elektrolytischen Selenzelle.* Der Vf. hat S. 784 eine Selenzelle beschrieben, bei der die Zunahme der Stromstärke mit der Belichtung in hohem Maße von der angelegten Spannung abhängt und bei einer bestimmten Spannung durch ein Maximum geht. Der Se-Überzug auf der sonst isolierten Pt-Elektrode ist schwach poliert; die Lsg., in der sich die empfindliche Elektrode und quer dazu ein blankes Pt-Blech befinden, ist eine ca. 3%ig. schwef-

lige Säure (Zersetzungspunkt 0,506 Volt). Zur Beleuchtung dienen Nernst-Stifte. Ist die Se-Elektrode Kathode, so ist die Stromzunahme beim Zersetzungspunkt ein Maximum. Bei kleineren Spannungen ist die absolute Stromzunahme kleiner, die relative aber größer, bei größeren Spannungen umgekehrt, weil die Stromstärke auch im Dunkeln relativ groß ist. Bei einer Spannung von 1,4 Volt (Se-Zelle Kathode) ist keine Lichtempfindlichkeit mehr nachzuweisen. Bei 0,4—0,5 Volt (Se = Anode) ist die Lichtempfindlichkeit negativ, d. h. der Strom nimmt beim Belichten ab, bei 0,6 Volt nimmt der Strom ein wenig zu. Die einfachste Erklärung ist die, daß sich durch die Belichtung im Se selbst, unabhängig von der bespülenden Lsg., eine EMK. bildet, die die äußere verstärken oder schwächen kann und daher etwas unter dem Zersetzungspunkt besonders bemerkbar wird. Die EMK. ist nach Vorzeichen und Größe ähnlich der in einer Se-Schicht zwischen durchsichtigen Metallen entstehenden. (Physikal. Ztschr. 8. 293—96. 1/5. [12/3.] Freiburg i. Br. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, *Physik und physikalische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 443—45. 1/5. 463—65. 4/5. Aachen.) Bloch.

N. Morosow, *Über Krystallisationswasser.* Vf. entwickelt die Ansicht, daß in jeder Horizontalreihe des periodischen Systems die Summe der Attraktionspunkte eines jeden Elementes für elektronegative (n) und elektropositive (m) Partikeln (Elemente) konstant, nämlich: $n + m = 8$ ist. Dementsprechend soll für Li — $n = 1$, $m = 7$, für N — $n = 5$, $m = 3$, für F — $n = 7$, $m = 1$ sein etc. Die Zahl der freien (unbesetzten) Attraktionspunkte für elektropositive Partikeln einer chemischen Verb. soll die Anzahl von Wassermolekeln bestimmen, die diese Verb. im krystallinischen Zustande zu binden vermag. Diese Ansicht illustriert Vf. an einer Reihe von Beispielen, wobei er die Fälle der unvollständigen Hydratation auf eine Polymerisation der Salzmolekeln zurückführt, die sich mittels der freien Attraktionspunkte miteinander verbinden sollen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. Physik. Teil. 481—96. 10/5.) v. Zawidzki.

Earl of Berkeley, *Bemerkung über die Anwendbarkeit der Van der Waalsschen Gleichung auf Lösungen.* In einer früheren Mitteilung (Proc. Royal Soc. London. 77. Serie A. 156; C. 1906. I. 888) hatten Berkeley und Hartley Messungen über den *osmotischen Druck von konzentrierten Lösungen* von Rohrzucker, Dextrose, Galaktose und Mannit veröffentlicht. Die Resultate können nach einer der Van der Waalsschen nachgebildeten Gleichung dargestellt werden, und

zwar nach: 1. $\left(\frac{A}{v} - p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$

oder nach: 2. $\left(\frac{A}{v} + p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$

In 1. bedeutet v das Volumen des Lösungsmittels, das 1 Mol. des gel. Stoffes enthält, und in 2. das entsprechende Volumen der Lsg. Wenn die Werte für A, a u. b geeignet gewählt werden, ist die Übereinstimmung nach beiden Gleichungen befriedigend. Die Resultate gelten für 0° und jedenfalls nur für ein beschränktes Temperaturgebiet. Auf einige weitere Überlegungen des Vfs., die sich an die graphische Diskussion dieser Gleichungen anschließen, kann im Referat nicht näher

eingegangen werden. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 125—31. 24/4. [24/1.*].) SACKUR.

A. Bogojawlenski u. N. Ssacharow, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit der isomorphen Mischungen.* TAMMANN (Krystallisieren u. Schmelzen, Leipzig 1903) hatte festgestellt, daß die sog. maximale Krystallisationsgeschwindigkeit (max. KG.) unterkühlter Schmelzen reiner Stoffe eine charakteristische Konstante derselben darstellt. Durch fremde Beimengungen wird diese max. KG. im allgemeinen vermindert, worauf PICKARDT (Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 17; C. **1902**. II. 1380) sogar eine neue Methode von Mol.-Gew.-Bestst. basieren wollte. PADOA (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. I. 329; C. **1904**. I. 1596) hatte zuerst die Krystallisationsgeschwindigkeiten isomorpher Gemische untersucht und ist zu dem Schlusse gekommen, daß die KG. eines Stoffes durch Beimengungen eines anderen, mit ihm isomeren Stoffes entweder unverändert bleibt oder sehr schwach vermindert wird. Da die meisten physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische sich stetig mit deren Zus. ändern, so erschien den Vffn. dieser Schluß wenig wahrscheinlich, und sie versuchten, ihn einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen. Nun sind für Messungen der KG. nur derartige Stoffe geeignet, die sich leicht unterkühlen lassen; demnach ist die Wahl passender Stoffpaare ziemlich beschränkt. Zunächst wurden KGG. der Gemische von *m-Bromnitrobenzol mit m-Chlornitrobenzol* untersucht. Da diese Stoffe keine konstanten, max. KGG. aufweisen, so konnte nur festgestellt werden, daß die KGG. der Gemische zwischen denjenigen der reinen Komponenten lagen. Ein geeigneteres Objekt stellte das Paar: *α-Monochlorzimtaldehyd* u. *α-Monobromzimtaldehyd* dar, dessen Gemische eine einzige kontinuierliche Erstarrungskurve, entsprechend der B. einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen, aufweisen (I. Typus von ROOZEBOOM). Die Kurve der max. KGG. erwies sich, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist, ebenfalls kontinuierlich u. analog der Schmelzkurve gekrümmt:

Gew.-% C_9H_7BrO:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
max. KG. bei 0°:	60	69	83	100	120	139	162	191	217	250	300

Die Gemische von *Azobenzol mit Dibenzyl*, die nach Bestst. der Vff. ein Minimum der Erstarrungskurve aufweisen (III. Typ. von ROOZEBOOM), zeigten ebenfalls ein ausgeprägtes Minimum der Kurve der max. KGG.:

Gew.-% Dibenzil:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Erstarr.-Tempp.:	68,1°	64,5°	60,2°	55,8°	50,6°	46,6°	44,0°	43,5°	45,0°	48,3°	51,8°
max. KGG.:	600	428	333	308	294	304	333	386	444	589	675

Ganz anderes Bild stellten dagegen die KGG. der Gemische von *Azobenzol* mit *Benzil*, deren Erstarrungskurve ein Eutektikum aufweist:

Gew.-% Benzil:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Erstarr.-Tempp.:	68,1°	65,0°	60,2°	56,2°	53,0°	62,5°	70,5°	77,5°	84,0°	90,0°	94,5°
KG. bei 30°:	600	240	107	50	20	10	7	20	45	—	437

Die KGG. der reinen Komponenten werden in diesem Falle bereits durch geringe Mengen der anderen Komponente sehr stark vermindert, um dann in einem ziemlich weiten Konzentrationsintervall fast konstant zu bleiben.

Aus ihren Messungen leiten die Vff. folgende Schlüsse ab: 1. Die KGG. isomorpher Mischungen ändern sich stetig mit deren Zusammensetzung. — 2. Die Kurven der max. KGG. isomorpher Mischungen sind von demselben Typus wie deren Schmelzkurven. — 3. Der konstante Wert der KG. tritt bei isomorphen Mischungen bei denselben Bedingungen auf wie bei reinen

Stoffen, d. h. bei einer Unterkühlung der Schmelzen auf 20—30° unterhalb deren F. — 4. In dem heterogenen Gebiet zwischen der Erstarrungs- und Schmelzkurve ist die KG. außerordentlich klein, so daß aus deren Änderung mit der Temperatur die Lage der Schmelzkurve angenähert bestimmt werden kann. (Schriften d. Dorpater Naturforscher-Gesell. **15**. 197—215. 5/5. 1907. [15/12. 1906.] Sep. von d. Vff.) v. Zawidzki.

J. Guyot, *Über die Nernstsche Theorie der Flüssigkeitsketten mit gleichen Endpunkten.* Die Nernst-Plancksche Gleichung war von Negbauer und Nernst (Ann. der Physik **44**. 737) nur für den speziellen Fall bewiesen worden, daß die Lsgg. aus binären Elektrolyten bestehen, die monovalente Ionen bilden. Für den Fall von binären Elektrolyten mit mehrwertigen Ionen lassen sich entsprechende Gleichungen ableiten, die Vf. an folgenden Ketten bei 9° prüft und bestätigt:

$^1/_{10}$-n. K_2SO_4 | $^2/_{10}$ Li_2SO_4 | $^1/_{50}$ H_2SO_4 | $^1/_{10}$ K_2SO_4: EMK. —0,0005 Volt;
$^1/_{10}$-n. K_2SO_4 | $^2/_{10}$ Li_2SO_4 | $^1/_{50}$ H_2SO_4 | $^1/_{10}$ Na_2SO_4 | $^1/_{10}$ K_2SO_4: EMK. —0,002 Volt;
$^1/_{10}$-n. K_2SO_4 | $^1/_{10}$ Na_2SO_4 | $^1/_{50}$ H_2SO_4 | $^1/_{10}$ K_2SO_4: beobachtete EMK —0,001 Volt;
$^1/_{10}$-n. Li_2SO_4 | $^2/_{10}$ Li_2SO_4 | $^1/_{50}$ H_2SO_4 | $^1/_{10}$ H_2SO_4 | $^1/_{10}$ Li_2SO_4: beobachtete EMK. —0,004 Volt.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 832—34. [22/4*.].) Brill.

Karl Schaum, *Wissenschaftliche Photographie.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Chem. Ztschr. **6**. 137—39. 15/4. Marburg.) Bloch.

P. Villard, *Über die positive Lichtsäule und den Meldeeffekt.* Vf. hat (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 706; C. **1906**. I. 1478) gezeigt, daß sich die magnetische Ablenkbarkeit der positiven Lichtsäule gut erklären läßt, wenn man annimmt, daß sich diese wie ein Leiter verhält. Vf. setzt seine Verss. mit einem Unterbrecher fort, der eine viel höhere Frequenz der Entladungen zu erreichen gestattet. Es gelang so, stationäre Wellen zu bekommen, die zwar unvollkommen waren, aber doch vergleichbar mit denen des Meldeeffekts Wie aus den Photographien des Originals hervorgeht, leuchtet in einem gegebenen Moment die positive Lichtsäule nur an ein oder zwei Stellen. Diese Resultate stehen im Einklang mit der Hypothese des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 834—36. [22/4*.].) Brill.

Wl. Ipatiew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XIII. Reduktionskatalyse.* In früheren Arbeiten (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 75; C. **1906**. II. 86) hatte Vf. gezeigt, daß *Aceton* bei 400° in Ggw. von Fe durch komprimierten Wasserstoff zu Isopropylalkohol reduziert wird. Diese Rk. erwies sich umkehrbar entsprechend der Gleichung:

$$CH_3COCH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3CH(OH)CH_3.$$

Im folgenden wurde sie eingehender untersucht, wobei auch die Reduktionen des *Isobutyraldehyds*, *Isovaleraldehyds* und *Methyläthylketons* studiert wurden. Reduktion des Acetons: Ohne Wasserstoff auf 400° in eisernen Röhren erhitzt, erleidet Aceton fast gar keine Veränderung. Gegen 420° wird er teilweise in ein in W. unl. Öl zersetzt. In Ggw. von Fe werden bei 400° durch Wasserstoff (unter einem Druck von 100 Atmosphären) ca. 25% Aceton zu Isopropylalkohol reduziert. Umgekehrt wird Isopropylalkohol beim Erhitzen in eisernen Röhren auf 400° teilweise in Aceton + Wasserstoff zersetzt, wobei fast derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird. — Reduktion des Isobutyraldehyds: Ohne Wasserstoff in eisernen Röhren auf 400° erhitzt, bildet Isobutyraldehyd bedeutende Mengen von Kondensationsprodd. des Isobutylens. In Ggw. von H und Fe geht seine Haupt-

menge in Isobutylalkohol über. In Ggw. von Cu findet bei 400° keine Addition von H statt. — Reduktion des Isovaleraldehyds: Durch komprimierten Wasserstoff in Ggw. von Eisen wird Isovaleraldehyd bei 400° zu Gärungsamylalkohol reduziert, wobei als Nebenprod. Amylen auftritt.

Reduktionen in Ggw. von reduziertem Nickel: *Isopropylalkohol* wird bei 200—230° in Ggw. von reduziertem Ni zu Aceton dehydrogenisiert. Das Reaktionsprod. besteht aus Aceton u. Wasserstoff nebst geringen Beimengungen von Grenzkohlenwasserstoffen (hauptsächlich Methan), die sich infolge einer Nebenrk. bilden. Je höher die Temperatur gehalten wird, desto größer ist die Menge des gebildeten Acetons, aber auch der Grenzkohlenwasserstoffe. Gegen 300° wird Isopropylalkohol hauptsächlich in W. und Grenzkohlenwasserstoffe zersetzt. Die Reduktion des *Acetons* durch komprimierten Wasserstoff in Ggw. von Ni geht nur bis zu Temperaturen von 210—220°; bei 220—230° beginnt schon die entgegengesetzte Rk. — Unter denselben Bedingungen wird *Methyläthylcarbinol* in Methyläthylketon und *Isovaleraldehyd* zu Isoamylalkohol reduziert, wobei beide Rkk. zu Gleichgewichtszuständen führen. — *Methylalkohol* wird in Methan und W. zersetzt. — *Benzol* wird bei Temperaturen über 600° in Ggw. von Fe in Diphenyl und Wasserstoff zersetzt. Durch komprimierten Wasserstoff in Ggw. von Ni auf 255° erhitzt, reduziert er sich zu Hexahydrobenzol. Über 300° zersetzt sich *Hexahydrobenzol* in Ggw. von Ni hauptsächlich in Kohle und Methan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1270—81. 25/4. [10/2.] St. Petersburg. Lab. der Artillerieakad.) v. ZAWIDZKI.

Wl. Ipatiew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XIV. Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden.* Bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3579; **35**. 1047; C. **1901**. II. 1247; **1902**. I. 972) hatte Vf. konstatiert, daß Metalle, welche in freiem Zustande keine Aldehydzers. der Alkohole hervorrufen, in Form von Oxyden diese katalytische Wrkg. auf Alkohole ausüben. In vorliegender Mitteilung wird die katalytische Wrkg. des *Nickeloxyds* und *Nickeloxyduls* eingehender untersucht. Die dahinzielenden Verss. wurden in dem früher beschriebenen Hochdruckapp. ausgeführt, wobei in den App. stets auf 25 g der betreffenden organischen Verb. 2 g Nickeloxyd, resp. Nickeloxydul und hierauf trockener Wasserstoff bis zu einem Drucke von 100—120 Atmosphären eingeführt wurde. Auf diese Weise hatte Vf. folgende Verbb. hydrogenisiert: *Benzol* wurde in Ggw. von Nickeloxyd bei 250° bereits in $1^1/_2$ Stunde vollständig in *Hexahydrobenzol* umgewandelt. Bei 290° wird das gebildete Hexahydrobenzol in Methan, Bzl. und Kohle zersetzt. Mit 20 mal kleinerer Menge des Nickeloxyds dauert die Rk. 3 mal länger; mit 200 mal kleinerer findet sie kaum statt. In Ggw. von Nickeloxydul geht sie bedeutend langsamer, aber schneller als in Ggw. von reduziertem Ni vor sich. Im allgemeinen ist also Nickeloxyd als Katalysator dem reduzierten Ni vorzuziehen. Die Hydrogenisation des *Acetons* zu *Isopropylalkohol* verläuft in Ggw. des Nickeloxyds ebenfalls bedeutend schneller als in Ggw. von reduziertem Nickel; *Phenol* liefert bei der Hydrogenisation *Cyclohexanol*. *Diphenyl* gibt reines *Dicyclohexyl*, $C_6H_{11}\cdot C_6H_{11}$; Kp. 240—241°; *Naphthalin* gibt *Tetrahydronaphthalin*, $C_{10}H_{12}$; Kp. 208—212°, das bei nochmaliger Hydrogenisation bei 230° in *Dekahydronaphthalin*, $C_{10}H_{18}$; Kp. 189—191°, übergeht. *Dibenzyl* liefert *Dicyclohexyläthan*, $C_6H_{11}CH_2CH_2C_6H_{11}$, eine angenehm riechende Fl., Kp. 274—275°, die $KMnO_4$ nicht entfärbt. Bei der Hydrogenisation des *β-Naphthols* in Ggw. von Nickeloxyd wird eine bei 210—250° sd. Fl. erhalten, deren Hauptfraktion, Kp. 242—244°, das *β-Dekahydronaphthol*, $C_{10}H_{17}OH$, darstellt; sehr dicke Fl. von pfefferminzartigem Geruch, F. 99—100°. Das *α-Naphthol* liefert hierbei in geringer Ausbeute das *α-Dekahydronaphthol*, $C_{10}H_{17}OH$, als dicke Fl.; Kp. 245—250°; F. 57—59°. Aus *Benzophenon* wurde bei der Hydrogenisation *Diphenylmethan*, aus *Anthracen* ein *Hydro-*

anthracen von der Zus. $C_{14}H_{24}$ erhalten. Bei all diesen Hydrogenisationsprozessen wurde das angewandte Nickeloxyd nur ganz unbedeutend reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1281—90. 25/4. [15/2.] St. Petersburg. Lab. der Artillerieakademie.) V. Zawidzki.

Anorganische Chemie.

Frank Horton, *Über die Entladung negativer Elektrizität an heißem Calcium und an Kalk.* Die Entladung negativer Elektrizität an heißem Ca und CaO wurde mit dem gleichen Effekte an h. Pt verglichen, und zwar in einer Atmosphäre von Argon oder Helium bei wenigen mm Druck. Zuerst wurde ein Pt-Draht, der durch einen elektrischen Strom erhitzt wurde, untersucht; die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Als Strommesser für die Entladung diente ein empfindliches d'Arsonvalgalvanometer. Dann wurde, ohne daß an dem App. etwas geändert wurde, der Pt-Draht dadurch mit metallischem Ca bedeckt, daß man in seiner Nähe elektrisch erhitztes Ca sublimierte. Nachdem wiederum die Entladung gemessen worden, wurde etwas Sauerstoff zugeführt, der das Ca oxydierte. Schließlich wurde noch der Einfluß von Wasserstoff untersucht. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Für Pt wurde die schon von Richardson und Wilson aufgestellte Gleichung: $X = A\sqrt{T}\cdot e^{-\frac{Q}{2T}}$ für die Abhängigkeit der Entladung X von der Temperatur T bestätigt. Am Ca ist die Entladung viel größer als am Pt; für die Temperaturabhängigkeit gilt die nämliche Gleichung, doch ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut. Durch die Oxydation steigt die Entladung so stark, daß sie z. B. für CaO bei 750° so groß ist, wie für metallisches Ca bei 1400°. Allerdings nimmt sie bei längerem Erhitzen langsam ab. Durch Wasserstoff wird die Entladung stark begünstigt.

Da Ca elektropositiver als Pt ist, so war zu erwarten, daß es negative Elektrizität leichter abgibt als dieses, andererseits hätte man aber auch annehmen können, daß es leichter entladen wird als CaO, da der O die negativen Elektronen festhalten sollte. Die Erfahrung hat jedoch diese Vermutung widerlegt. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 96—97. 24/4. [31/1.*].) Sackur.

L. Bruninghaus, *Die Phosphorescenz manganhaltiger Calciumverbindungen. Bestimmung des Optimums.* Um eine phosphorescierende Substanz zu erhalten, muß man eine kleine Menge einer Metallverb. (des „Phosphorogens" nach der Bezeichnungsweise des Vfs.) mit einer sehr viel größeren Menge der analogen Verb. eines andern Metalls (dem „Verdünnungsmittel") mischen. Die Verbb. von Bi, Mn, Pb, Ag und der *seltenen Erden* sind gute Phosphorogene, während als Verdünnungsmittel Verbb. der Erdalkalimetalle, ferner von Al, seltenen Erden etc. fungieren können.

Vf. studiert den Einfluß einer kontinuierlichen Änderung der relativen Menge des Phosphorogens, vorerst im speziellen Fall von Ca-Verbb. mit verschieden großem Zusatz von Mn-Salz, deren Phosphorescenz durch Kathodenstrahlen gleicher Intensität angeregt wird. Es werden Gemische der Oxyde, der Sulfate, der Phosphate und der Sulfide von Ca und Mn untersucht und das Verhältnis von MnO : CaO in den Gemischen von 100 : 0, sukzessive bis 0,001 : 99,999 variiert. Die Mischungen phosphoreszieren sehr schön, die Sulfate grün, die Sulfide gelb, die Phosphate lebhaft rot. Die Intensitäten der Phosphorescenz verschiedener Mischungen in einer Reihe werden verglichen. Die Veränderung des Verhältnisses von Mn : Ca verändert nur die Intensität, nicht aber die Farbe der Phosphorescenz. Die Intensität wird mit fallendem Mn-Gehalt immer größer, geht durch ein Maximum und

sinkt dann wieder. Dieses Optimum tritt bei allen untersuchten Salzen für ein Verhältnis von 0,5 MnO : 100 CaO ein. Die Natur des Säureradikals ändert also bei diesen binären Mischungen die Lage des Optimums nicht, d. h. unabhängig von der Art der verwendeten Salze erhält man das Maximum der Phosphorescenz dann, wenn das Verhältnis der Anzahl Atome Mn : Anzahl Atome Ca = 1 : 254 ist. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob sich diese Beziehung verallgemeinern läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 839—41. [22/4*.].) Brill.

D. Dobrosserdow, *Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Hydrats des bromsauren Aluminiums.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 468; C. **1904**. II. 177.) Wird das Filtrat von der Umsetzung von $Ba(BrO_3)_2$ mit $Al_2(SO_4)_3$ zunächst auf dem Wasserbade und dann im Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt, so setzt es die *Verb.* $Al(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in kleinen Krystallen ab. Dieselbe schm. bei 62,3° und wird bei 100° in eine M. von der Zus. $Al_2(BrO_3)_2(BrO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3$ zersetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 133—40. 10/5. Kasan. Univ.-Lab.) v. Zawidzki.

J. de Kowalski und **C. Garnier**, *Über die Phosphorescenz der seltenen Erden.* (Cf. S. 864.) 0,5 g $CaCO_3$ oder $SrCO_3$ werden in HNO_3 gelöst, dann zwei Tropfen einer sehr verd. Lsg. eines Nitrats von *Praseodym*, *Neodym*, *Samarium oder Erbium* (entsprechend etwa 0,2 mg) hinzugefügt, das Ganze mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt und die so erhaltenen gut gemischten Carbonate mit Schwefel und einem Schmelzmittel (in der Regel 0,02 g K_2SO_4 oder Na_2SO_4) erhitzt und die Schmelze plötzlich abgekühlt. Die erhaltenen phosphoreszierenden Sulfide werden mit Hilfe einer Quecksilberlampe untersucht. In der Regel sind die Erdalkalisulfide auch ohne Zusatz von seltenen Erden (wahrscheinlich durch Ggw. einer Spur Cu) ein wenig phosphorescierend, was die Verss. aber nicht stört. Um das Maximum der Phosphorescenz zu bestimmen, wird die zugesetzte Menge der seltenen Erde variiert, u. es zeigt sich, daß man z. B. schon mit 1 Sa : 25000 SrS das Maximum der Leuchtintensität erhält. Auch wurden statt Na_2SO_4 andere Schmelzmittel zugefügt wie NaF, $MgCl_2$, etc. Alle erhöhen die Phosphorescenz; NaF wirkt besonders stark auf das Gemisch SrS + Sa. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 836—39. [22/4*.].) Brill.

Joseph Lunt, *Über die Gegenwart von Europium in Sternen.* In den Spektren von α-Bootis und β-Geminorum hatten sich Abweichungen an der Ca-Linie λ 4435,851 gezeigt. Es stellte sich heraus, daß diese durch die Anwesenheit von *Europium* bedingt sind. Auch in der Sonne ist dieses seltene Element vorhanden. Die genaue Spektralanalyse der Gestirne ist heute noch dadurch erschwert, daß die Spektren der seltenen Erden noch nicht genau genug bekannt sind. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 118—25. 24/4. [24/1.*].) Sackur.

Adrien Karl, *Über die Triboluminescenz von zinkhaltigen Substanzen.* Unter Triboluminescenz versteht man die Eigenschaft einiger Substanzen Licht auszusenden, wenn man sie verreibt. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Teil Mangannitrat und 5 Teilen Zinksulfid im elektrischen Ofen auf 1200°, bringt die Schmelze in W., wäscht aus und trocknet, so erhält man gelbrote krystallinische Substanzen, die, ohne phosphorescierend zu sein, in so hohem Grade triboluminescierend sind, daß es genügt, sie mit einem Glas- oder Metallspatel zu zerreiben, um eine starke Lichtausstrahlung hervorzurufen, die man sogar bei vollem Tageslicht beobachten kann. Statt Mangannitrat kann man auch SnO_2, SiO_2, Zirkon, Praseodymoxyd, Mangansilicat, Manganstannat, Titansäure etc. verwenden. Dagegen scheint die Ggw. von ZnS wesentlich zu sein, denn beim Vers., ZnS durch ZnO zu ersetzen, erhielt Vf. Substanzen, die nur sehr wenig triboluminescierend waren.

Analysen der Schmelze ergeben wechselnde Zahlen, so daß es sich keinesfalls um chemische Verbb. handelt. Es wäre möglich, daß Verunreinigungen in den verwendeten Stoffen (ähnlich wie bei der Phosphorescenz) die Erscheinung hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 841—43. [22/4*.].) BRILL.

J. Elster u. H. Geitel, *Über die Radioaktivität des Bleies.* (*Zweite Mitteilung.*) Cf. S. 937. Eine Entscheidung darüber, ob die Aktivität des Pb diesem selbst oder der Ggw. von RaF (Polonium) zuzuschreiben ist, läßt sich auch nach den neuen Verss. nicht fällen. Die Vff. verarbeiten größere Mengen PbO, aber im Freien, um die Präparate nicht aktiv zu infizieren. Die Anreicherung ist qualitativ wie früher geglückt, aber quantitativ ist die Ausbeute an radioaktiver Substanz geringer (vielleicht infolge der ungünstigen Temperaturverhältnisse). Es wird nicht nur die Abnahme der Aktivität mit der Zeit, sondern auch der Wirkungsbereich der α-Strahlen nach BRAGG u. KLEEMANN gemessen. Der Rückgang der Aktivität im Verlauf eines halben Jahres läßt sich ungefähr nach einer Exponentialformel darstellen, wobei die Halbierungskonstante etwa 100 Tage ist. Doch ist die Übereinstimmung der so berechneten Werte mit den gefundenen nicht sehr befriedigend. Der Halbwert des RaF (143 Tage) kommt jenem Werte am nächsten. Für die Best. des Wirkungsbereiches wird ein App. konstruiert, der für so schwache Wrkgg. wie die vorliegenden paßt. Die Ionisierungskammer samt Elektroskop ist von der Grundplatte abzuheben; in diese sind verschiebbar eingelassen eine horizontale Scheibe und ein Drahtnetz, während eine zweite kleinere Scheibe an dem Träger der Elektroskopblättchen hängt. Das Drahtnetz ist von dieser zweiten, oberen Platte ca. 3,5 cm entfernt; die untere, größere Scheibe wird in verschiedenen Entfernungen vom Drahtnetz eingestellt und die Voltabnahme am Elektroskop pro Stunde (für die natürliche Ionisation der Luft u. für Isolationsfehler korrigiert) gemessen. Der Ionisierungsbereich von drei Präparaten (die alle nur α-Strahlen aussenden) wird zu 4—5 cm gefunden, während die Entfernung für RaF 3,9 cm beträgt. Auch „reines" metallisches Pb zeigt Spuren einer gleichartigen Strahlung; für die reinen Pb-Salze war die Wrkg. zu schwach, um quantitative Messungen zu erlauben. Trotz dieser Übereinstimmung mit der Strahlung von RaF halten die Vff. es noch für unentschieden, ob im gewöhnlichen Pb normalerweise Polonium als aktiver Bestandteil vorhanden ist, oder ob dem Pb eine untrennbare, mit der fortgesetzten B. eines dem Polonium ähnlichen X-Körpers verbundene Radioaktivität zukommt. (Physikal. Ztschr. **8**. 273—77. 1/5. [März.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Puschin, *Das Potential und die Natur metallischer Legierungen. I.* Die Aufklärung der Natur der Metallegierungen verdankt man hauptsächlich den theoretischen und experimentellen Arbeiten von ROBERTS-AUSTEN, LE CHATELIER, HEYCOCK u. NEVILLE, ROOZEBOOM, KURNAKOW und TAMMANN. Diese Forscher bedienten sich bei dem experimentellen Studium der Metallegierungen meistenteils der verschiedenen thermometrischen und mikr. Untersuchungsmethoden. Potentialmessungen wurden zu diesem Zwecke sehr selten, systematisch nur von LAURIE u. HERSCHKOWITSCH, angewandt. Man hatte der Potentialmethode vorgeworfen, daß sie ziemlich roh und wenig zuverlässig sei. Diese falsche Meinung zu widerlegen, ist der Zweck der vorliegenden ausführlichen Unters. des Vf.

Typen der Potentialkurven. Mögen M_1 und M_2 zwei Metalle bedeuten, von denen M_1 das weniger edle ist, u. seien p_1 u. p_2 die Potentiale dieser Metalle gegen denselben Elektrolyten. Stellt man ein Element aus M_1, der Legierung $M_1 + M_2$ und der wss. Salzlösung eines der beiden Metalle zusammen, so wird im allgemeinen die EMK. eines solchen Elements durch die Natur der Legierung $M_1 + M_2$ bestimmt. Auf Grund der Phasenlehre lassen sich dabei folgende typische

Fälle unterscheiden: 1. Beide Metalle bilden miteinander weder feste Lsg., noch eine chemische Verb. In diesem Falle stellt die Legierung ein mechanisches Gemenge der beiden Komponenten dar, die ihre chemischen und elektrischen Eigenschaften behalten. Die Legierung wird also gegen den Elektrolyt das höhere Potential des weniger edlen Metalls aufweisen, und demnach muß die EMK. des Elements: $|M_1|$Elektrolyt$|$Legierung $M_1 + M_2|$ gleich Null sein. Graphisch werden diese Verhältnisse durch Fig. 59, Typus I veranschaulicht. —

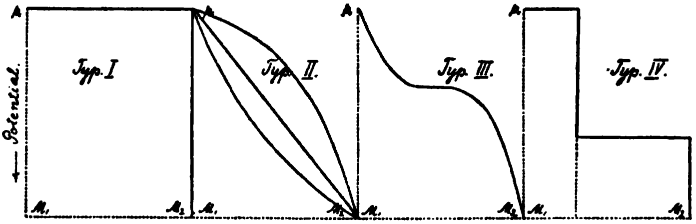


Fig. 59.

2. Beide Metalle bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen (feste Lsgg.). Die Potentiale der Legierungen p werden sich in diesem Falle kontinuierlich von p_1 zu p_2 verändern, wobei die Potentialkurve eine der drei Gestalten a, b oder c annehmen wird (Typus II). — 3. Ist die Reihe der Mischkrystalle unterbrochen, d. h. sind beide Metalle M_1 u. M_2 im festen Zustande nur teilweise mischbar, so muß die Potentialkurve dem Typus III entsprechen. — 4. Bilden beide Metalle eine intermetallische Verb., $M_{1(n)}M_{2(m)}$, so tritt sie als ein selbständiges chemisches Individuum auf, dem auch ein besonderes Potential π zukommen muß. Demnach wird die Potentialkurve die Gestalt Typus IV. aufweisen. — 5. Beim Zustandekommen mehrerer intermetallischer Verbb. erhält die Potentialkurve die Gestalt vom Typus V. — 6. Bildet die inter-

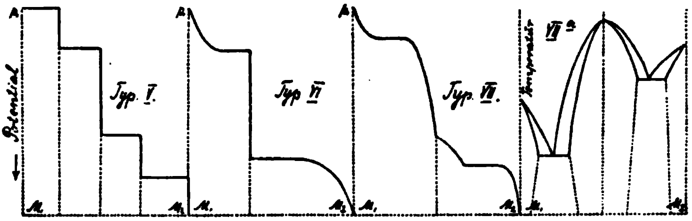


Fig. 60.

metallische Verb. feste Lsgg. mit den beiden Metallkomponenten, aber nur von seiten dieser Komponenten, so muß die Potentialkurve dem Typus VI. entsprechen. — 7. Bildet die intermetallische Verb. feste Lsgg. mit beiden Metallkomponenten und dazu von beiden Seiten, wie dies auf dem Erstarrungsdiagramm VIIa gezeigt ist, so kommt der Potentialkurve die Gestalt VII zu. Durch diese sieben typischen Formen ist die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Potentialkurven binärer Metallegierungen zum größten Teil erschöpft.

Rolle des Elektrolyts. Von Ostwald wurde darauf hingewiesen, daß konstante Ketten mit zwei Metallen nur dann erzielt werden, wenn die betreffenden Metalle mit Lsgg. von Salzen umgeben sind, die dasselbe Metall als Kation ent-

halten, d. h. wenn die Ketten nach dem Schema $M_1|M_1X|M_2X|M_2$ zusammengesetzt sind. Ketten mit Metallegierungen müßten dementsprechend nach dem Schema: $M_1/M_1X/M_1X + M_2X/M_1 + M_2$ konstruiert sein. Das Verhältnis der Kationenkonzentrationen in der die Legierung umgebenden Lsg. ergibt sich aus der NERNSTschen Formel $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$ und muß dem Verhältnis der Lösungstensionen der betreffenden Metalle gleich sein, d. h. $p_1 : p_2 = P_1 : P_2$. Da aber die Lösungstensionen der meisten Metalle sehr stark voneinander differieren, so ergibt sich in vielen Fällen die Konzentration von M_2X fast gleich Null. Dementsprechend erscheint als Normalelektrolyt für Metallegierungen die Lsg. von M_1X. Die Potentiale der Metallegierungen darf man also nur mit dem Potential des weniger edlen Metalls vergleichen, wobei als Normalelektrolyt die Salzlösung dieses Metalls fungieren muß.

Für Ketten, die nach dem Schema: $M_1|M_1X|M_1 + M_2$ konstruiert sind, ergeben sich sehr oft so geringe EMK., daß man aus denselben keine Schlüsse über die Natur der betreffenden Legierung ziehen kann. In solchen Fällen wendet Vf. als Normalelektrolyt, je nach den Verhältnissen, entweder die Lsg. einer Säure oder eines Alkalis an.

Das Meßverfahren. Die EMK. der Ketten $M_1|M_1X|M_1 + M_2$ ändert sich sehr bedeutend mit der Zeit. Vf. beobachtete aber, daß sie sich nach kürzerer oder länger Zeit einem konstanten Grenzwert nähert. Deshalb hatte er auch alle Potentialmessungen erst 12 Stunden nach der Zusammenstellung der betreffenden Ketten vorgenommen. — Die benutzten Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der betreffenden Metalle unter einer schützenden Schicht von KCl + LiCl (über 1000° von $BaCl_2$) und Ausgießen in Stangenform bereitet. — Die Potentialmessungen wurden nach dem Kompensationsverfahren von POGGENDORFF, in der bequemen Zusammenstellung von TRECHCINSKI, ausgeführt, wobei als Nullinstrument das Galvanometer von DEPREZ u. D'ARSONVAL (Empfindlichkeit 0,0002 Volt) diente.

Schwefelwasserstofftypus. a) Legierungen des Ag mit Se. Sehen fast schwarz aus, sind krystallinisch und bedeutend härter als die beiden Komponenten. Ihre EMK. (π_X) waren:

Kette: $Ag|^1/_7$-n. $AgNO_3|AgSe_X$.

Atom-% Se . .	11,95	28,40	33,20	34,22	35,61	37,48	43,54	46,60	87,01
π_X in Millivolt .	8	11	3	208	220	230	246	254	226.

Aus denselben folgt, daß die beiden Elemente eine Verb. Ag_2Se bilden (Typus IV.), die auch in der Natur als Naumannit vorkommt. — b) Legierungen des Ag mit Te stellen ein vollkommenes Analogon der vorhergehenden. Ihre Potentialkurve entsprach ebenfalls dem Typus IV:

Kette: $Ag|^1/_7$-n. $AgNO_3|AgTe_X$.

Atom-% Te . .	11,98	30,97	32,92	35,45	41,57	48,02	85,0	100
π_X in Millivolt .	—6	—8	3	190	205	205	184	182.

Sie beweist das Zustandekommen einer Verb. Ag_2Te, die auch in der Natur als Hessit vorkommt. — c) Legierungen des Cu mit Te. Ihre Eigenschaften ändern sich vielfach mit der Zus. Die Cu-reichen Legierungen sind dunkelgrau, krystallinisch und brüchig. Diejenigen mit 30—33 Atom-% Te sind viel dunkler und brüchiger. Von 33 Atom-% Te anfangend, wird ihre Farbe schön violett und von 50 Atom-% Te an goldgelb. Ihre Potentialkurve entspricht teilweise dem Typus VII:

Kette: $Cu | {}^1/_1$-n. $CuSO_4 | CuTe_x$.

Atom-% Te . .	10	30	32	37	41	44	47	52	70	85	100
π_x in Millivolt .	—9	—5	—1	82	96	110	112	123	123	124	147.

Aus derselben folgt, daß beide Elemente zwei Verbb. von der Zus. Cu_2Te und CuTe eingehen, die miteinander feste Lsgg. bilden. Das in der Natur vorkommende Mineral Ricardit (Cu_4Te_3) ist nichts anderes als eine feste Lsg. dieser Verbb. — d) Legierungen des Pb mit Te sind grau, feinkörnig und brüchig, insbesondere gegen die Zus. von 50 Atom-% Te. Ihre EMK. betrugen:

Kette: $Pb | {}^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2 | PbTe_x$.

Atom-% Te . .	15	17	33	46	48	50	53	66	80	100
π_x in Millivolt .	0	—1	50	176	310	482	492	485	485	585.

Die Potentialkurve weist auf das Zustandekommen der Verb. PbTe hin, die auch in der Natur als das Mineral Altait vorkommt. Diese Verb. PbTe bildet Mischkrystalle mit Pb, aber nur von ihrer Seite. — e) Legierungen des Sn mit Te sind grau, krystallinisch, grobkörnig und sehr brüchig. Ihre Potentialkurve entspricht dem Typus IV:

Kette: $Sn | {}^1/_1$-n. $H_2SO_4 | SnTe_x$.

Atom-% Te	15	35	48	52	62	85	100
π_x in Millivolt	1	—7	17	640	640	700	710.

Sie beweist die B. der Verb. SnTe, die keine Mischkrystalle eingeht.

In obigen Legierungen hatte Vf. auf elektromotorischem Wege die Existenz der Verbb.: Ag_2Se, Ag_2Te, Cu_2Te, CuTe, PbTe und SnTe nachgewiesen, die alle nach dem Typus des H_2S, resp. H_2Te zusammengesetzt sind. Es ist dies ein Beweis dafür, daß in den intermetallischen Verbb. der Elemente der VI. Gruppe des periodischen Systems das Metall stets die Stelle des Wasserstoffs einnimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 13—54. 25/4. Petersburg. Lab. d. Polytechn. 1906; Sep. v. Vf.) v. Zawidzki.

N. Kurnakow u. **S. Shemtschushny**, *Über die Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Metallösungen.* Die Fähigkeit chemischer Elemente, miteinander feste Lsgg. von bedeutender Konzentration zu bilden, scheint besonders bei den Schwermetallen mit naheliegenden At.-Geww. entwickelt zu sein, die in dieselbe Horizontalreihe des periodischen Systems gehören. Es treten in dieser Beziehung ganz besonders die Metalle der 11. Horizontalreihe (Au, Hg, Tl, Pb, Bi) und diejenigen der Eisengruppe (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) hervor. Für die ersten wurden feste Lsgg. bei Hg—Au, Hg—Tl, Tl—Pb und Pb—Bi, für die zweiten bei Mn—Fe, Fe—Co und Co—Ni festgestellt. Analoge Verhältnisse beobachteten Vff. bei dem Paar Cu—Ni.

Trotzdem die Legierungen dieser Metalle bereits mehrfach eingehend untersucht wurden, blieb deren Natur noch nicht ganz aufgeklärt. Nach den Angaben von Gautier (Contributions à l'étude des alliages **1901**. 109) soll das Erstarrungsdiagramm dieses Systems aus zwei bei 1340° sich schneidenden Kurvenästen bestehen, was auf die Existenz einer chemischen Verb. oder zweier Modifikationen von Mischkrystallen hindeuten würde. Dementgegen sprechen die mikrographischen Unterss. von Guillet (Étude industrielle des alliages 1906. **2**. 1097) für das Zustandekommen einer ununterbrochenen Reihe von festen Lsgg.

Die von Vff. mittels des selbstregistrierenden Pyrometers aufgenommenen Abkühlungskurven dieser Legierungen haben folgende Zahlen ergeben:

Erstarrungs-Temperaturen der Legierungen von Cu mit Ni:

1.	0,00	5,40	10,67	21,26	31,70	40,66	51,20	60,10	69,50	78,98	90,35	100
2.	1084°	1115°	1141°	1193°	1237°	1269°	1312°	1342°	1377°	1408°	1443°	1484°
3.	—	1098°	1121°	1150°	1171°	1203°	1238°	1299°	1348°	1388°	1437°	—

1. = Atom-% Ni. — 2. = Anfang der Erstarrung. — 3. = Ende der Erstarrung

Aus denselben folgt, daß das Erstarrungsdiagramm aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve (I. Typus von ROOZEBOOM) besteht, die für das Zustandekommen einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen charakteristisch ist. In vollkommener Übereinstimmung damit ergab auch die mikrographische Unters., daß als einziges Strukturelement dieser Legierungen rechtwinklige Dendriten auftreten, die durch keine Zwischensubstanz getrennt sind. In schnell gekühlten Schmelzen erscheinen die Konturen dieser Dendriten verwaschen, was damit zusammenhängen soll, daß die gebildeten Mischkrystalle an ihrer Peripherie Cu-reicher als im Inneren sind. Beim langsamen Abkühlen, besonders aber beim Anlassen der Legierungen bei 800—900°, zeigen die Schliffe nur scharf abgegrenzte polygonale Körner, die für einheitliche Stoffe gerade typisch sind.

Durch die Ergebnisse dieser Unters. ist die Frage nach der chemischen Zus. einer Reihe technisch wichtiger Legierungen, wie des Neusilbers, Argentans, Konstantans u. a. endgültig gelöst worden. Analog den anderen, viel wichtigeren Legierungen, nämlich den verschiedenen Stahl-, Bronze- und Messingarten, stellen sie feste Lsgg. dar. Die kontinuierliche Veränderlichkeit ihrer Zus. gestattet auch, ihre mechanischen und physikalischen Eigenschaften kontinuierlich zu ändern, was gerade für die Praxis von der größten Bedeutung ist. Merkwürdig ist es, daß die Technik all diese festen Lsgg. rein empirisch aufgefunden und auch verwertet hat.

Elektrische Leitfähigkeit. Legierungen des Cu mit Au. Von den physikalischen Eigenschaften der Cu-Legierungen kommt besondere Bedeutung deren elektrischer Leitfähigkeit zu. Bekanntlich wird dieselbe, sowie auch ihr Temperaturkoeffizient, durch Zusätze von Ni stark herabgedrückt. Hierauf beruht die vielfache Anwendung des Nickelins und Konstantans zur Herst. von Widerstandssätzen. Diese Eigenschaft der Cu-Legierungen muß naturgemäß mit der B. fester Lsgg. eng zusammenhängen. In der Tat zeigen die Messungen von FEUSSNER (Verh. Physikal. Ges. **10**. 109), daß die elektrische Leitfähigkeit der Cu-Ni-Legierungen sich stetig mit deren Zus. ändert, wobei die Kurve der Leitfähigkeiten durch ein Minimum geht. Analoge Verhältnisse hatte bereits MATHIESSEN (POGG. Ann. **100**. 190) für die Legierungen des Goldes mit Silber und Kupfer beobachtet. In Übereinstimmung damit hatten HEYCOCK u. NEVILLE (Phil. Trans. **189**. A. 69) gefunden, daß Au mit Ag eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. bildet, wogegen Au mit Cu nach Messungen von ROBERTS-AUSTEN u. ROSE (Proc. Royal Soc. London **67**. 105; C. **1900**. II. 1148) eine unterbrochene Reihe von Mischkrystallen geben sollte. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs hatten Vff. die letzteren Legierungen einer erneuten thermometrischen wie auch mikrographischen Unters. unterworfen. Ihre thermometrischen Bestst. ergaben folgende Erstarrungstemperaturen:

Erstarrungs-Temperaturen der Au-Cu-Legierungen:

1.	0,00	5,00	15,00	25,00	34,07	40,50	43,66	57,06	75,00	87,45	95,00	100
2.	1063°	1034°	978°	934°	890°	884°	886°	900°	942°	1018°	1056°	1084°
3.	—	1011°	949°	916°	887°	883°	884°	894°	920°	980°	1030°	—

1. = Atom-% Cu. — 2. = Anfang der Erstarrung. — 3. = Ende der Erstarrung.

Das Erstarrungsdiagramm stellt also eine einzige kontinuierliche Kurve mit

einem ausgeprägten Minimum dar, die unzweideutig für die B. einer stetigen Reihe von Mischkrystallen spricht. Übereinstimmend damit zeigten auch die Schliffe dieser Legierungen nur ein einziges Strukturelement, nämlich scharf abgegrenzte, homogene Krystallkerne des regulären Systems. Demnach stellt die Methode der elektrischen Leitfähigkeit ein neues ausgiebiges Mittel zur Erforschung der Natur metallischer Legierungen dar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 211—29. 10/6. Petersburg. Polytechn. Inst.) V. ZAWIDZKI.

K. Friedrich u. **A. Leroux**, *Zink und Arsen*. Die Vff. verwendeten zu ihren Unterss. „pure zinc" mit 99,95% Zn nebst Spuren von Fe u. Pb u. metallisches As mit 0,23% Glührückhalt. Zur Herst. einer As-reichen Ausgangslegierung schmolzen sie kleine Zn-Mengen mit As in Überschuß zusammen u. ließen auf einem k. Eisenblech erstarren. Die As-ärmere Legierung wurde durch mehr Zinkzusatz erhalten. — Die Vff. kommen zu folgendem Ergebnisse: Es wurde für Legierungen von Zn u. As mit einem As-Gehalt von 0 bis durchschnittlich 13,9% das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Dieses zeigt neben einer bei 419° verlaufenden, der Ausscheidung von Zn entsprechenden Horizontalen nur noch ein einziges Kurvenstück. Letzteres dürfte die Ausscheidung von Mischkrystallen von Zn und As, bezw. einer Arsen-Zinkverb. andeuten. Soweit die Kurve festgelegt ist, zeigt sie nirgends ein Maximum. Die Horizontale zeigt nirgends eine Unterbrechung. Die bei den unteren Haltepunkten beobachteten Zeiten der Krystallisation nehmen mit steigendem Arsengehalt gleichmäßig ab. Es können also in den untersuchten Konzentrationsintervall Verbb. von Zn u. As nicht abgeschieden werden. Die auf theoretischem Wege gefundene Schlußfolgerung findet in den Schliffbildern ihre volle Bestätigung. Letztere liefern ferner in Übereinstimmung mit dem analytischen Befunde den Beweis, daß Zink-Arsen-Legierungen starke Neigung zum Saigern zeigen. Der *Kp. des Zn* liegt nach Beobachtungen der Vff. bei 902°. (Metallurgie **3**. 1—3. Freiberg. Bergakademie. Sep. von den Vff.) BLOCH.

K. Friedrich, *Eisen und Arsen*. Der Vf. verwendet zu seinen Unterss. neben Blumendraht Ferrum hydrogenio reductum pro analisi von E. MERCK und metallisches As mit 0,23% Glührückstand. Die Ausgangslegierungen bis zu 56% Arsengehalt wurden durch Schmelzen ohne Deckschicht von mehr oder weniger Fe mit einem großen Überschuß von As im Tontiegel im Gastiegelofen bei 1100—1150° erhalten. Die Legierungen wurden zumeist analysiert, in einigen wenigen Fällen genügte die Berechnung. — Vf. kommt zu folgender Zusammenfassung der Ergebnisse: Es wurde das Schmelzdiagramm von Eisen-Arsen-Legierungen für das Intervall von 91,6—44% Fe ausgearbeitet. Hierbei wurden 5 Krystallarten beobachtet. Über diejenige, welche sich aus den eisenreichen Schmelzen bis zu einer Konzentration von etwa 70% Fe abscheidet, sowie diejenige, welche sich bei einer Konzentration von etwa 48,3% Fe bildet, konnten die Unterss. einen sicheren Aufschluß nicht geben. Nachgewiesen ist die Existenz der Verbb. Fe_2As u. Fe_3As_2, sehr wahrscheinlich ist diejenige von FeAs. Fe_2As bildet mit der eisenreichsten Krystallart ein Eutektikum, welches bei etwa 830° verläuft, mit der an zweiter Stelle genannten Krystallart — bei rascher Abkühlung der Schmelzen event. auch mit Fe As — aber Mischkrystalle. Die Verb. Fe_3As_2 ist das Prod. einer chemischen Rk., welche bei etwa 800° sich vollzieht. Die E. der Verbb. Fe_2As u. FeAs liegen bei 919° und ca. 1030°. Die B. der von DESCAMPS angegebenen Verb. Fe_3As konnte nicht beobachtet werden. Die mikroskopische Unters. hat die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlußfolgerungen in ihren Hauptpunkten bestätigt.

Die Eisen-Arsen-Legierungen des untersuchten Intervalls besitzen keine besondere Neigung zum Saigern. Durch besondere Sprödigkeit zeichnen sich die den Verbb.

Fe_2As, FeAs u. Fe_2As_2 entsprechenden Legierungen aus. Die Unterschiede in der Härte der Legierungen u. ihrer Farbe sind unbedeutend. Legierungen mit weniger als 69,1% Fe (entsprechend der Verb. Fe_2As) werden vom Magneten nicht mehr angezogen. (Metallurgie 3. 129—37. Freiberg. Bergakademie. Sep. vom Vf.)

BLOCH.

K. **Friedrich** mit F. **Bennigson**, *Nickel und Arsen.* Die Vff. gingen zu ihren Unterss. von fast chemisch reinem Nickeloxydul, von bestem Elektrolytnickel und von metallischem As aus. Durch Zusammenschmelzen in Tontiegeln von mehr oder weniger Nickeloxydul mit einem großen Überschuß von As wurden nickelreichere und -ärmere Legierungen erhalten, in denen meist nur der As-Gehalt mit der Freiberger Probe bestimmt wurde. Zur Festlegung besonders wichtiger Punkte im Schmelzdiagramm wurde Ni elektrolytisch bestimmt, nachdem vorher As durch H_2S abgeschieden war. Bei den Schmelzungen — 30 g Substanz im elektr. Ofen — wurde zumeist (in einem Falle Schmelzung unter Borax) ohne Deckschicht gearbeitet; das Zusammenschmelzen war in 5 bis höchstens 20 Min. beendet, der Abbrand betrug 0,1 bis max. 0,3 g. — Die Vff. stellen ihre Ergebnisse folgendermaßen zusammen: Es wurde für Legierungen von Ni und As mit einem Gehalte von 0—57,4 Gewichtsprozente As das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Dieses zeigte 15 Zustandsfelder, in denen außer 3 ungesättigten Gruppen von Mischkrystallen 6 Krystallarten auftreten, und zwar: gesättigte Mischkrystalle von Ni mit 5,5% As, gesättigte Mischkrystalle einer β-Modifikation Ni_5As_2 mit 33,5% As, eine α-Modifikation von Ni_5As_2, gesättigte Mischkrystalle von Ni_5As_2 mit 35,7% As und die Verbb. Ni_3As_2 u. NiAs. Die den Verbb. Ni_5As_2 u. NiAs zukommenden Temperaturmaxima liegen bei 998 und 968°. Die Umwandlung der α-Modifikation von Ni_5As_2 in die β-Modifikation erfolgt bei Temperaturen von etwa 950—998°. Die in den Intervallen von 5,5—33,5 und von 35,7—55,7% As beobachteten eutektischen Geraden verlaufen bei 898 und 804°. Die eutektischen Legierungen enthalten etwa 27,8 und 43,3% As. Die B. von Ni_3As_2 erfolgt im Verlaufe einer Rk., an welcher Mischkrystalle von Ni_5As_2 mit As und die Verb. NiAs beteiligt sind. Die Rk. tritt bei nicht geimpften Schmelzen vielfach erst nach erfolgter und beendeter Erstarrung des Eutektikums, und zwar unter starker Unterkühlung auf. In geimpften Schmelzen dagegen gehen die Erstarrung des Eutektikums und die Rk. zugleich oder wenigstens kurz hintereinander bei Temperaturen, welche über der eutektischen liegen, vor sich. Wegen der starken Unterkühlungen war es nicht möglich, die genaue Lage der Reaktionslinie festzulegen. Nach den Unterss. ist die Existenz der Verbb. Ni_5As_2 u. NiAs als gesichert, diejenige von Ni_3As_2 als wahrscheinlich zu betrachten. Keinesfalls aber sind am Aufbau von erstarrten Nickel-Arsen-Legierungen die in der Literatur genannten Verbb. Ni_2As u. Ni_4As beteiligt. Soweit dies möglich war, haben die mkr. Unterss. die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt.

Nickel-Arsen-Legierungen zeigen keine besondere Neigung zum Saigern. Besonders spröde sind die Verbb. Ni_5As_2, Ni_3As_2 u. NiAs. In der Nähe von Ni_3As_2 zeigen die Legierungen bunte Anlauffarben. In der gleichen Gegend liegt das Härtemaximum. Vom Magneten werden nur die Legierungen mit weniger als 29% As angezogen. (Metallurgie 3. 200—216. Freiberg. Bergakademie. Sep. von den Vff.)

BLOCH.

Organische Chemie.

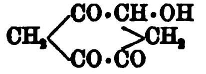
K. **Charitschkow**, *Zur Chemie der substituierten Mercurammoniumverbindungen.* Wss. Lsgg. der Aminchlorhydrate, die mit verd. KOH versetzt sind, geben mit dem

NESSLERschen Reagens charakteristische, farbige Ndd., und zwar: *Methylamin* — einen citronengelben oder orangefarbigen, *Äthylamin* — einen weißen, *Propylamin* — einen schokoladenfarbigen, *Dimethylamin* — einen rotbraunen u. *Diäthylamin* — einen weißen krystallinischen. Vf. hatte diese Ndd. mit W. dekantiert, mit A. gewaschen, im Exsiccator getrocknet und ihren Gehalt an Hg, J und N quantitativ bestimmt. Auf Grund dieser analytischen Daten gibt er der *citronengelben Verb.* des HgJ_2 mit Methylamin die Formel: $NJ_3Hg_3C_3H_{10}$ und der Orangeroten (I.). Die weiße Äthylaminverb. soll die Zus. II. und die schokoladenfarbige Propylaminverb. die Zus. III. haben.

I. $Hg<^{NH(CH_3)}_{J}$ II. $HgJ_2Hg<^{NH(C_2H_5)}_{Hg\cdot NH(C_2H_5)}$ III. $NJ<^{NH(C_3H_7)}_{Hg\cdot Hg\cdot Hg\cdot J}\cdot 2H_2O$

Die geschilderten Fällungsrkk. mit dem NESSLERschen Reagens können zum qualitativen Nachweis der betreffenden Amine angewandt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 230—40. 10/5. Lab. d. Wladikawkas. Eisenb.) v. ZAWIDZKI.

Otto Diels u. **Max Stern**, *Über die Kondensation von Oxalestern mit Dimethylketol.* Die von DIELS und PLAUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1917; C. **1905**. II. 28) begonnenen Kondensationsverss. von Oximäthern der 1,2-Diketone mit Estern und Aldehyden haben die Vff. fortgesetzt, in der Absicht, die Diketone zur *Synthese von cyclischen Polyketonen* zu verwenden. — Die Methylierung der Isonitrosoverbb. mittels Dimethylsulfat hat sich auch hier gut bewährt. Die erhaltenen Äther lassen sich mit Estern oder Aldehyden kondensieren, die hierbei erhaltenen Prodd. aber nicht in cyclische Verbb. überführen, da sie bei der Verseifung tiefgreifende Zers. erleiden. — Die Darst. von Polyketonen wurde dann noch vom Dimethylketol, $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, aus versucht. Dieses kondensiert sich mit Oxalester, unter Austritt von 2 Mol. A. aus den Komponenten, zu einer Verb., in der wahrscheinlich ein Hexamethylenderivat von nebenstehender Formel vorliegt. Die Substanz besitzt sauren Charakter, läßt sich als einbasische Säure titrieren, gibt ein Dihydrazon und Chinoxalinderivat. Sie dürfte als Monoenol aufzufassen sein.



Der *Methyläther des Diacetylmonoxims*, $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$, wird aus dem Monoxim in 10%ig. NaOH durch Schütteln mit Dimethylsulfat in 70% Ausbeute erhalten. — Trägt man den Äther in eine absol.-äth. Lsg. von Oxalester ein, in der alkoholfreies Na-Äthylat suspendiert ist, so erhält man die *Verb.* $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$; Nadeln aus Aceton, F. 88°; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, sll. in w. Aceton, A., Methylalkohol, Essigester und Chlf., l. in wss. Alkalien mit gelber Farbe. — Na-Salz. Hellgelbes Krystallpulver. — Aus dem Oximäther und Oxalsäureester wird in Ggw. einer alkoh. Lsg. von Na-Alkoholat die obigem Ester entsprechende *Säure* $CO_2H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ erhalten; Nadeln, F. 114° unter Zers., ll. in organischen Lösungsmitteln außer in Bzl. u. PAe.; gibt mit wss. Alkalien gelbe Salze. — Der Oximäther gibt mit Benzaldehyd in Ggw. von 10%ig. Natronlauge die *Verb.* $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$; Prismen, F. 82°; Kp_{14}. 165—167°; ll. in Methylalkohol u. A., wl. in Bzl. und PAe.

Durch Hinzufügen der äth. Lsg. von Dimethylketol zu einem Gemisch von Oxalester und Na-Alkoholat in Ä. und Zerlegung des Na-Salzes mit verd. H_2SO_4 wird neben einem sauer reagierenden Öl von ausgesprochenem Brenztraubensäuregeruch, das den Hauptbestandteil des Reaktionsprod. darstellt, die oben erwähnte krystallinische *Verb.* $C_6H_6O_4$ erhalten; Prismen aus A., sintert von 150° an, schm. bei 158° unter Gasentw.; ll. in Methylalkohol, w. A. u. W., wl. in Bzl. u. Chlf.,

unl. in PAe.; schmeckt süß, reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. u. Ag_2O. Seine wss. Lsg. wird durch Alkalien und Alkalicarbonate gelb, durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Das aus dem Kondensationsprod. durch salzsaures p-Phenylendiamin + K-Acetat dargestellte *Chinoxalinderivat*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, wird in hellroten Nadeln gewonnen, sintert nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin + A. von 220° an und schm. bei 237°, scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten; unl. in Ä., A., ll. in Eg.; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von W. rosa. — Das in alkoh. Lsg. durch Phenylhydrazin gewonnene *bis-Phenylhydrazon des Kondensationsprod.*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$, wird in Nadeln erhalten, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin + A. bei 144,5° unter Zers.; wl. in A. und Methylalkohol unter Zers., unl. in Bzl., Chlf., Ä., ll. in Eg. und Pyridin. — Beim Eintragen des Kondensationsprod. in eine äth. Lsg. von Diazomethan scheidet sich der *Methyläther*, $C_7H_8O_4$ ab; Blättchen aus Ä. + A., F. 91°; ll. in Chlf., sll. in w. A., Methylalkohol u. Bzl., wl. in Ä., l. in Alkalien mit gelber Farbe; reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1622—29. 27/4. [3/4.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Otto Diels und **Max Stern**, *Über Diacetylmonoxim und die Spaltung seiner Benzoylverbindung.* (*Beitrag zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung.*) Das Verhalten des Diacetylmonoxims, $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (vgl. voranstehendes Ref.), steht im Einklange mit der Auffassung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 218; C. **1902**. I. 393), nach der die Isonitrosoketone (I.) als Pseudosäuren anzusehen sind, ihre Salze (II.) aber von stärkeren Säuren abgeleitet werden müssen, als die Isonitrosoketone

I. $\underset{\overset{\|}{N}\cdot OH}{R\cdot C\cdot CO\cdot R}$ II. $\underset{\overset{\|}{N}-\overset{|}{O}}{R\cdot C-C(OMe)\cdot R}$

sind. Dementsprechend lassen sich die Isonitrosoketone selbst in alkal. Lsg. nicht mit Aldehyden vereinigen, während die Oximäther unter gleichen Bedingungen mit Estern und Aldehyden kondensiert werden können. Da die Spaltung dieser Kondensationsprodd. nicht gelang, so sollte die Benzoylverb. des Diacetylmonoxims, $CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, für derartige Kondensationen benutzt werden. Auch diese Verss. scheiterten an der großen Empfindlichkeit des Benzoats gegen verd. k. Alkalilsgg., durch die es in Acetonitril, Benzoesäure, Essigsäure und die Benzoylverb. des Dimethylglyoxims zerlegt wird. — Die B. des der zuletzt genannten Verb. erklärt sich durch Abspaltung von Benzoylhydroxyl u. darauffolgende Wiedervereinigung mit noch unverändertem Benzoylkörper:

$$2\,\underset{\overset{\|}{N}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_3}\begin{pmatrix}+H_2O\\-H_2O\end{pmatrix} = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 + \underset{C_6H_5\cdot CO\cdot O\overset{\|}{N}\;\;\overset{\|}{N}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{CH_3\cdot C\cdot C\cdot CH_3}.$$

Der in der Hauptsache eintretende Zerfall in Acetonitril, Essig- u. Benzoesäure:

$$\underset{\overset{\|}{N}\,\vdots\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{CH_3\cdot C\,\vdots\cdot CO\cdot CH_3} + \underset{H}{\overset{HO}{|}} = \underset{\overset{\|\|}{N}}{CH_3C} + \underset{HO_2C\cdot C_6H_5}{HO_2C\cdot CH_3}$$

bringt zunächst den experimentellen Beweis für die α-Stellung der Hydroxylgruppe (nach der von BECKMANN gebrauchten Nomenklatur stereoisomerer Oxime) im Diacetylmonoxim, also auch in den aliphatischen Isonitrosoketonen. Weiter kann er zur Erklärung des von WERNER u. PIGUET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4295; C. **1905**. I. 176) als „BECKMANNsche Umlagerung zweiter Art“ Vorganges herangezogen werden. Das α-Benzilmonoxim zerfällt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in alkal. oder Pyridinlsg. in Benzonitril u. Benzoesäure. Dieser Vorgang läßt sich durch die intermediäre B. eines Benzolsulfonesters und nachfolgende Spaltung desselben erklären:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\,\vdots\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \overset{\|}{N}\,\vdots\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5\end{array} + \begin{array}{c}HO\\ \overset{|}{H}\end{array} = \begin{array}{c}C_6H_5C\\ \overset{|||}{N}\end{array} + \begin{array}{l}HO_2C\cdot C_6H_5\\ HO_3S\cdot C_6H_5\end{array}.$$

Auch für den Übergang von Säureestern gewöhnlicher Ketoxime in substituierte Säureamide unter der Einw. von acylierenden Agenzien („BECKMANNsche Umlagerung erster Art“) wird man die intermediäre B. von Oximestern annehmen müssen, und scheint hierbei ein Nitrilspaltung der primäre Vorgang zu sein. Für die Umlagerung des α-Benzilmonoxims durch PCl_5 ergibt sich folgender Verlauf:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\,\vdots\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \overset{\|}{N}\,\vdots\;Cl\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\quad CO\cdot C_6H_5\\ \quad\;\;\overset{|||}{N}\quad \overset{|}{Cl}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot Cl\\ \quad\;\;\overset{\|}{N}\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}.$$

Durch Schütteln von Diacetylmonoxim mit Benzoylchlorid und NaOH wird die *Benzoylverb. des Diacetylmonoxims* erhalten; abgeschrägte Nadeln aus A., F. 115,5°, in der Wärme ll. in fast allen organischen Lösungsmittel; zerfällt beim Kochen mit verd. SS. in Diacetyl, Benzoesäure u. Hydroxylamin, beim Übergießen mit n.-KOH in der oben angegebenen Weise. — Das *Dibenzoat des Dimethylglyoxims*, $CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, das auch durch Benzoylierung des Dimethylgloxims nach SCHOTTEN-BAUMANN gewonnen wird, krystallisiert aus Chlf. in rhombischen Tafeln, schm. bei 223°; ist fast unl. in W., A. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1629—33. 27/4. [3/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. Menschutkin, *Über Einwirkung einbasischer Fettsäuren auf Ätherate; Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit einbasischen Fettsäuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1335—46. 10/5. — C. **1906**. II. 1481.) v. ZAWIDZKI.

Wilhelm Steinkopf u. Ludwig Bohrmann, *Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils. II. Mitteilung: Über halogenierte Amidoxime.* Als das *Nitroacetamid*, $NO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (STEINKOPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4623; C. **1905**. I. 148; vgl. auch RATZ, Monatshefte f. Chemie **25**. 55. 687; **26**. 1487; C. **1904**. I. 1552; II. 1109; **1906**. I. 910), mit P_2O_5 im Vakuum auf 60° erwärmt wurde, trat an Stelle der erwarteten H_2O-Abspaltung lebhafte Zers. ein; auch die Anwendung von PCl_5 führte nicht zum Ziel, da das Amid mit dem Chlorid für sich explosionsartig reagierte, beim Verd. des Gemisches mit Ä. aber ein P- und Cl-haltiges Derivat (krystallinische M. aus Ä. + Lg.; F. 120—125°) entstand, das eine ähnlich komplizierte Zus. besitzt, wie die von WALLACH aus PCl_5 und Di-, bezw. Trichloracetamid erhaltenen Prodd. — Nach vergeblichen Verss., das *Nitroacetonitril* aus *Bromnitromethan* und K-Cyanid zu gewinnen, wollten Vff. den *Cyanessigester* nitrieren, was jedoch weder mit Äthylnitrat + Na, noch direkt mit HNO_3 gelang. — Die Angabe v. BÖTTINGERs, daß *wasserfreie Blausäure* ein gutes *Lösungsmittel für Kohlenoxyd* sei, glaubten Vff. auf die B. von *Cyanformaldehyd*: $CO + CHN = CN\cdot CH\cdot OH$, zurückführen zu dürfen; es zeigte sich aber, daß CO weder in HCN l. ist, noch sich mit diesem additionell vereinigt; ebensowenig ließ sich der Cyanformaldehyd aus *Dichloracetonitril* mit PbO oder CaO gewinnen. — Als Vff. nunmehr das Dichloracetonitril *mit Hydroxylamin* zusammenbrachten, entstand zunächst das *Dichloräthenylamidoxim*, $CHCl_2\cdot C(NH_2)(:N\cdot OH)$, in welchem erst durch Einw. von überschüssigem $NH_2\cdot OH$ in der Wärme die beiden Cl-Atome gegen $:N\cdot OH$ ersetzt wurden unter B. von *Oximinoäthenylamidoxim*, $HO\cdot N:CH\cdot C(NH_2)(:N\cdot OH)$. — Später zeigte sich dann, daß auf diesem Wege eine ganze Reihe *α-halogenierter Amidoxime* darstellbar ist, und zwar um so leichter, je größer die Zahl der im Nitril vorhandenen Halogenatome ist; die Jodverbb. reagierten im allgemeinen schwerer als die Chlorderivate. Die halogenierten Amidoxime, deren Beständigkeit mit der

Anzahl ihrer Halogenatome wächst, bilden, gleich den gewöhnlichen Amidoximen, mit HCl Hydrochloride und mit Acetanhydrid Acetylderivate; bei längerer Einw. des Anhydrids in der Wärme liefern sie zum Teil Azoxime, oft aber werden sie hierbei unter Herausnahme des Halogens vollständig zerstört. Mit $FeCl_3$ geben sie charakterische Färbungen und mit Cu-Salzen ebenfalls gefärbte Ndd.; mit Alkalien färben sie sich zum Teil grün, wahrscheinlich infolge Umlagerung in echte Nitrosoverbb., die aber nicht beständig sind und rasch in Gemische amorpher, hochmolekularer Prodd. übergehen.

Monochloräthenylamidoxim, $CH_2Cl \cdot C(NH_2)(:N \cdot OH)$, aus *Chloracetonitril* und $NH_2 \cdot OH$ in W. von 30°; Nadeln aus Bzl.; F. 91—92° unter Zers.; ll. in W., Alkoholen, Ä., Aceton, wl. in k. Bzl., unl. in Lg., CS_2; färbt sich beim Erwärmen mit verd. NaOH grün, mit konz. $NiSO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur oliv, beim Erhitzen braun, mit $FeCl_3$ braunrot; reduziert sd. alkal. $HgCl_2$-Lsg. — Das Chlorhydrat, $C_2H_5ON_2Cl \cdot HCl$, fällt beim Einleiten von HCl-Gas in die äther. Lsg. als krystallinisches, bei 116—118° schm. Krystallpulver aus. — Bei der *Darst. des Dichloracetonitrils* aus Dichloracetamid u. P_2O_5 arbeitet man am besten unter 200 mm Druck und steigert erst gegen Schluß der Dest. das Vakuum auf 11 mm. — Mit 1 Mol. $NH_2 \cdot OH, HCl + {}^1/_2$ Mol. Soda in stark gekühlter, konz. wss. Lsg. liefert das Nitril *Dichloräthenylamidoxim*, $CHCl_2 \cdot C(NH_2)(:N \cdot OH)$; monokline Krystalle aus Bzl.; F. 103—104° unter Zers.; ll. in W., Alkoholen, swl. in k. Lg.; färbt sich mit $FeCl_3$ violett; reduziert alkal. $HgCl_2$-Lsg. erst nach 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100°; färbt sich mit verd. NaOH oder NH_3 vorübergehend grün (bei Anwendung von NH_3 fällt aus der rasch farblos gewordenen Fl. ein bald gelblich werdendes Prod. aus, das die Zus. $C_8H_{16}O_6N_9Cl$ zu haben scheint); das Ag-Salz ist weiß, das Cu-Salz blaugrün. — Chlorhydrat, $C_2H_4ON_2Cl_2 \cdot HCl$. Krystallinische, bei 135° unter Zers. schm. M.; sll. in W., Alkoholen, wl. in Bzl., unl. in Ä., Lg. — *Acetylverb.*, $CHCl_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot COCH_3$, durch Eindunstenlassen einer Lsg. des Amidoxims in Acetanhydrid im Vakuum erhalten; Krystalle aus W.; F. 114—115°; sll. in Alkoholen, l. in Ä., wl. in k. W., Bzl., swl. in Lg. — Das *Oximinoäthenylamidoxim*, $C_2H_5O_2N_3$, wurde aus dem Dichloräthenylamidoxim und überschüssigem $NH_2 \cdot OH$ bei 60°, sowie durch Turbinieren einer konz. wss. Dichloracetonitrillsg. mit 5 Mol. $NH_2 \cdot OH$, HCl + Na_2CO_3 bei der gleichen Temperatur gewonnen; Krystalle aus Bzl.; F. 148—152° unter Zers.; ll. in Alkoholen, l. in W., Ä., wl. in k. Bzl., unl. in Lg. — Die aus W. erhaltenen Krystalle geben im Vakuum etwa 1 Mol. H_2O ab; demnach könnte in der wss. Lsg. sich vielleicht zunächst der Aldehyd $OHC \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$ bilden, der dann $NH_2 \cdot OH$ zur Verb. $HO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$ addiert, die unter Abgabe von H_2O schließlich das Oximinoäthenylamidoxim ergeben würde. Von ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. wird letzteres erst beim Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert; mit $HgCl_2$ entsteht in der Kälte ein Hg-Salz, beim Erwärmen erfolgt Reduktion unter Abscheidung von Hg; FEHLINGsche Lsg. fällt ein Cu-Salz, $FeCl_3$ ruft eine rotbraune Färbung hervor. — Läßt man eine Lsg. des Oximinoäthenylamidoxims in wenig Acetanhydrid im Vakuum eindunsten, so krystallisiert das *Diacetylderivat* $CH(:N \cdot O \cdot COCH_3) \cdot C(:N \cdot OH)(NH \cdot COCH_3)$ aus; da dieselbe Verb. auch aus dem von SÖDERBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 912) aus Dioximinopropionsäure + Acetanhydrid dargestellten *Acetylisonitrosoacetonitril* durch Anlagern von $NH_2 \cdot OH$ und Acetylieren erhältlich ist, so muß dem Nitril die Formel: $CN \cdot CH:N \cdot O \cdot COCH_3$ zukommen. Das Diacetyloximinoäthenylamidoxim schm., aus W. umgel., unscharf bei 142—150°; l. in Alkoholen, Ä., wl. in W., Bzl., swl. in Lg. — Das aus dem SÖDERBAUMschen Nitril mit $NH_2 \cdot OH$ sich bildende *Monoacetyloximinoäthenylamidoxim*, $CH(:N \cdot O \cdot COCH_3) \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$, schm., aus W. krystallisiert, bei 144—145°, färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot u. liefert, mit Acetanhydrid bei 40—50° bis zur Lsg. behandelt, die schon beschriebene Diacetylverb.

— Mit Rücksicht auf die Arbeiten TSCHUGAJEWs (vgl. S. 709) über die komplexen Ni-Derivate der Diamine und α-Dioxime wurde auch das Verhalten des Dioximinoäthenylamidoxims gegen konz. Ni-Acetatlsg. geprüft; im Gegensatz zu dem ihm konstitutiv nahestehenden Oxalendiamidoxim ergab jedoch das Amidoxim der Vff. — gleichgültig, ob es mit 2 oder 4 Mol. Ni-Salz zusammengebracht wurde — nur das Salz $C_4H_8O_4N_6Ni$; rotbrauner Nd., der bis 250° nur sintert, aber nicht schm.; Lsg. in verd. H_2SO_4 farblos, in verd. NaOH rotbraun.

Trichloräthenylamidoxim, $CCl_3 \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$, aus *Trichloracetonitril* und $NH_2 \cdot OH$ in stark gekühlter wss. Lsg.; Blätter aus Bzl. oder Lg.; F. 128—129° unter Zers.; ll. in Alkoholen, Ä., Chlf., wl. in k. W., Bzl., CS_2, swl. in k. Lg.; die grüngelbe wss. Lsg. wird beim Erwärmen grün, auf Zusatz von Alkalien farblos; $FeCl_3$ färbt braun; alkal. $HgCl_2$-Lsg. wird erst bei 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° reduziert. — Das Hydrochlorid wird aus der äther. Lsg. der Base durch HCl-Gas in mkr. Prismen gefällt, die sich bei 141° zers. — Läßt man $NH_2 \cdot OH$ auf Trichloracetonitril bei 65° einwirken, so scheidet sich unter Gasentw. und Violettbraunfärbung Trichloräthenylamidoxim aus, das sich aber bald wieder löst unter B. einer bräunlichen Fl., der man durch Ä. nunmehr das *Chloroximinoäthenylamidoxim*, $CCl(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$, entziehen kann. Krystalle aus Ä. + Lg.; zers. sich bei 109°; ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., unl. in Lg; reduziert alkal. $HgCl_2$-Lsg. erst beim Kochen; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. tief dunkelrotbraun. — *Monojodäthenylamidoxim*, $CH_2J \cdot C(:N \cdot OH)(NH_2)$, aus *Jodacetonitril* + freiem Hydroxylamin in Methylalkohol; Blättchen aus A.; F. 123—124° unter Zers.; ll. in h. W., A.; wl. in Ä.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braun und gibt mit Alkalien eine ziemlich lange anhaltende Grünfärbung. — *Acetylderivat*, $C_4H_7O_2N_2J$. Krystalle aus Bzl.; F. 103—105°; ll. in W., A., wl. in k. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1633—43. 27/4. [28/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Wilhelm Steinkopf, *Über Trichloracetiminomethyläther*. Bei Verss., das Trijodacetonitril durch Kochen von *Trichloracetonitril* mit KJ + Methylalkohol darzustellen (vgl. das voranstehende Ref.) erhielt Vf. den *Trichloracetiminomethyläther*, $Cl_3C \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$, der dann auch direkt durch 5-stdg. Kochen von Trichloracetonitril mit Holzgeist gewonnen werden konnte. Terpenartig riechendes Öl; Kp. 148 bis 149°. — Die B. dieser Substanz ist der erste Fall, daß — wohl infolge der Anhäufung negativer Gruppen im Molekül — ein freier Iminoäther direkt aus dem Nitril + A. erhalten wurde. Analoge Umsetzungen konnten nicht beobachtet werden; schon wenn man den Methyl- durch Äthylalkohol ersetzt, sinkt die Ausbeute an Imidoäther auf ein Minimum, u. Dichloracetonitril oder Chloralcyanhydrin reagierten überhaupt nicht mehr in dem gewünschten Sinne. — Der neue Imidoäther weist ferner die Besonderheit auf, daß sein Chlorhydrat äußerst zers. ist: Leitet man 1 Mol.-Gew. HCl in die äth. Lsg. der freien Base ein, oder versucht man, das Salz nach dem PINNERschen Verf. aus dem Nitril, Methylalkohol und HCl zu synthetisieren, so scheidet sich sofort *Trichloracetamid* ab:

$$CCl_3 \cdot C(:NH, HCl)(OCH_3) = CCl_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3Cl,$$

d. h. es vollzieht sich hier schon im Eis-Kochsalz-Gemisch eine Spaltung, die bei den salzsauren Salzen anderer Imidoäther erst bei recht hoher Temperatur vor sich geht. — Bei kurzem Erwärmen mit Anilin liefert der Trichloracetiminomethyläther das *Trichloracetphenylamidin*, $CCl_3 \cdot C(:NH)(NH \cdot C_6H_5)$; Nadeln aus Lg.; F. 101°; sll. in Ä., A., Chlf., wl. in Lg., unl. in W.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelb; beim Erwärmen mit verd. Alkalien bildet sich *Phenylcarbylamin:*

$$CCl_3 \cdot C(:NH)(NH \cdot C_6H_5) + 2H_2O = \underbrace{NH_2 \cdot CO \cdot OH}_{\text{(bezw. } NH_3 + CO_2)} + \underbrace{C_6H_5 \cdot NH_2 + CHCl_3}_{C_6H_5 \cdot N:C}$$

Aus der äth. Lsg. des Amidins fällt HCl das Chlorhydrat $CCl_3 \cdot C(:NH<^{H}_{Cl})(NH \cdot C_6H_5)$, bezw. $CCl_3 \cdot CCl(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$ als krystallinische Masse, die bei 171° sintert, sich dann bräunt u. bei 183° völlig geschm. ist. — Das Pt-Salz, $(C_8H_7N_2Cl_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$, wird aus der konz., wss. Lsg. des Chlorhydrats als gelber, in W. und A. l. Nd. erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1643—46. 27/4. [28/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Stelzner.

J. Houben u. H. Pohl, *Über Carbithiosäuren.* III. *Die geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocapronsäure.* (II. Mitteilung s. S. 1489.) Die Vff. übertrugen die Synthese von Carbithiosäuren aus Organomagnesiumverbb. und CS_2 auf eine Reihe aliphatischer Verbb. — *Äthylcarbithiosäure*, $C_3H_6S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$. Man löst 11,2 g Mg mittels 50 g Äthylbromid in ca. 200 ccm absol. Ä. u. tropft in die mit Eis gekühlte Fl. langsam 34,8 g CS_2. Rotgelbes, faulig übelriechendes Öl, Kp_{17}. 48°; D^{21}. 1,12, swl. in W., sll. in organischen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf flüchtig; schwer entflammbar. — Alkali- und Erdalkalisalze sind l. in W.; geben mit Zinkacetat gelbes, in Chlf. l. Pulver, mit $CuSO_4$ gallertweiche, sehr zersetzliche Krystalle (aus Chlf.). — Mercurisalz; gelb, zersetzlich. — Mercurosalz; schwarz. — Ag-Salz; rotbraun, schwärzt sich an der Luft. — Ferrisalz; braunrot, sll. in Ä. — Ferrosalz; braunrot, sll. in Ä. — Bleisalz; gelbe bis gelbgrüne Blättchen (aus Methylalkohol); schwärzt sich bei ca. 110°, schm. bei 140—150° unter Dunkelbraunfärbung. — *Thiopropionyldisulfid*, $C_2H_5 \cdot CS \cdot S—S \cdot SC \cdot C_2H_5$. Aus Äthylcarbithiosäure u. Jod-Kaliumjodidlsg. Gelb. — *n-Propylcarbithiosäure*, $C_4H_8S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$. Aus 100 g reinem n-Propylbromid, 11,9 g Mg, ca. 200 ccm Ä. und 61,1 g CS_2. Rotgelbes, sehr übelriechendes Öl, Kp_{12}. 59°; kaum l. in W., sll. in organischen Lösungsmitteln; D^{19}. 1,08. Gibt mit verd. Jod-Kaliumjodidlsg. einen gelben Nd. (Disulfid?) — Alkali- u. Erdalkalisalze sind l. in W. — Bleisalz; hellgelb, schwärzt sich beim Stehen. — Zn-Salz; gelb. — Ag-Salz; rotbraun. — Cu-Salz; braun. — Hg-Salz; gelb. — Ferrisalz; rotbraun, l. in Ä. — Ferrosalz; rotbraun, l. in Ä. — *Isobutylcarbithiosäure*, $C_5H_{10}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CS_2H$. Aus 100 g reinem Isobutylbromid, 17,8 g Mg, 200 ccm Ä. und 55,5 g CS_2. Rotgelbes Öl, Kp_{33}. 84°, D^{19}. 1,008; gibt mit J-KJ einen gelben, ätherlöslichen Nd. (Disulfid?) — Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. l. — Pb-Salz; gelb. — Zn-Salz; gelb. — Hg-Salz; gelb. — Ag-Salz; rotbraun. — Cu-Salz; braun. — Ferrisalz; rotbraun, ll. in Ä. u. Chlf. — Ferrosalz; rotbraun, ll. in Ä. u. Chlf. — *Isoamylcarbithiosäure*, $C_6H_{12}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$. Aus 100 g reinem Isoamylbromid, 15,1 g Mg, Ä. u. 47,5 g CS_2. Gelbrotes Öl, Kp_{10}. 84° unter Zers., D^{22}. 0,98°; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; gibt mit J-KJ einen gelben, ätherlöslichen Nd. — Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. l. — Pb-Salz; gelb, wenig haltbar. — Zn-Salz; gelb, wenig haltbar. — Hg-Salz; gelb, wenig haltbar. — Ag-, Ferri- und Ferrosalz rotbraun bis braun, Ferri- u. Ferrosalz sind l. in A. u. Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1725—30. 27/4. [9/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

Walter Doht, *Acetylcellulose.* Bericht über neuere Arbeiten auf diesem Gebiet. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 743—46. 3/5. [22/1.].) Bloch.

B. Menschutkin, *Über Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Derivaten der Kohlensäure.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 168—79. 10/5. — C. **1906**. II. 1840.) v. Zawidzki.

Heinrich Schulze, *Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein und einige seiner Derivate.* Unterss. über die Einw. Grignardscher Lsgg.

auf Xanthinderivate liegen bisher nicht vor. — Aus Kaffein u. Phenylmagnesiumbromid in Bzl. wird eine *Verb.* $C_{20}H_{20}ON_4$ erhalten, die durch Eintritt von zwei Phenylgruppen in das Kaffein entsteht. Das gleiche Prod. liefert Bromkaffein. Aus 8-Methylkaffein wird der analoge Körper $C_{21}H_{22}ON_4$ erhalten. Neben diesen Verbb. entstehen, vermutlich infolge der Aufspaltung des Pyrimidin- oder Imidazolringes, wasserlösliche Basen. — Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Methoxykaffein werden drei Körper erhalten: eine schwach basische *Verb.* $C_{26}H_{24}ON_4$, in der die Äthoxylgruppe durch Phenyl ersetzt zu sein scheint, ferner eine gelbe *Verb.* $C_{20}H_{22}N_4$ und in sehr geringer Menge ein *Prod.* $C_{12}H_{18}O_2N_8$. Die beiden ersteren Verbb. werden auch aus Methoxykaffein unter gleichen Bedingungen erhalten. Auch hier entstehen reichliche Mengen wasserlöslicher Basen.

Gibt man zu einer äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid eine Lsg. von Kaffein in Bzl. und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade, so erhält man neben Diphenyl, Triphenylcarbinol und geringer Menge Phenol die *Verb.* $C_{20}H_{20}ON_4$; flächenreiche Krystalle aus A., F. 249—250°, zwl. in A., swl. in Bzl., fast unl. in W. und Ä., ll. in Chlf. u. Eg.; verhält sich wie eine einsäurige Base, deren Salze durch W. unter Abscheidung der freien Base zers. werden. — $C_{20}H_{20}ON_4$, HCl. Nadeln, F. ca. 250° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen, verliert beim Liegen an der Luft HCl, wird durch W. hydrolytisch gespalten. — $C_{20}H_{20}ON_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbrote Nadeln, färben sich von 190° an dunkel, schm. bei 200—202° unter Aufschäumen. — $(C_{20}H_{20}ON_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Bräunlichgelbe Blättchen, zers. sich bei ca. 183°. — Die Umsetzung von Bromkaffein mit Phenylmagnesiumbromid führte unter gleichen Bedingungen zu den gleichen Verbb. — Die auf analoge Weise aus 8-Methylkaffein erhaltene *Verb.* $C_{21}H_{22}ON_4$ krystallisiert aus absol. A. alkoholfrei, aus verd. A. in Nadeln, die $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, schm. bei 224 bis 225°; l. in A., Bzl., Eg., ll. in Chlf., unl. in Ä. u. W. — $C_{21}H_{22}ON_4 \cdot HCl$. Nadeln; färbt sich bei 245° dunkel, zers. sich bei 262—263°; wird durch W. gespalten. — $(C_{21}H_{22}ON_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Bräunlichgelbe Blättchen, färbt sich bei 220° dunkel, schm. bei 234° unter Aufschäumen.

Setzt man Phenylmagnesiumbromid in Ä. mit Äthoxykaffein in Bzl. auf dem Wasserbade um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Eis und HCl, so scheidet sich aus der schwach sauren Lsg. die *Verb.* $C_{26}H_{24}ON_4$ aus; rechtwinklige Täfelchen aus A.; F. 235°; l. in Bzl. und Eg., ll. in Chlf., wl. in A., unl. in Ä. und W. — Aus dem Filtrat dieser Verb. wird durch überschüssige Na_2CO_3 die *Verb.* $C_{20}H_{22}N_4$ gefällt, die aus A. in hellgelben Nadeln vom F. 152—153° krystallisiert und in A., Bzl. u. Eg. l., in Chlf. sll., in Ä. u. W. swl. ist; wird durch HCl-Dämpfe orangegelb gefärbt. — Durch Einengen der Mutterlauge des zuletzt erwähnten Körpers wird die *Verb.* $C_{12}H_{18}O_2N_8$ erhalten; Nadeln aus h. W., färbt sich von 200° an dunkel, schm. bei 225° unter Aufschäumen; l. in A., Eg., Chlf., wl. in Bzl. u. Ä., zwl. in W. — Salze der *Verbb.* $C_{26}H_{24}N_4O$ u. $C_{20}H_{22}O_4$. — $C_{20}H_{24}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Orangerote Blättchen, schm. bei 215° unter Zers. — $(C_{26}H_{24}ON_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln, färben sich von 250° an dunkel, schm. bei 271—272° unter Zers. — $C_{20}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$. Wetzsteinförmige, gelbe Nadeln, färbt sich an der Luft dunkler, wird beim Erhitzen feuerrot u. schm. bei 224° unter Zers., l. in W. mit rotgelber Farbe. — Die Umsetzung des Methoxykaffeins mit Phenylmagnesiumbromid wird in gleicher Weise wie beim Äthoxykaffein ausgeführt u. liefert die Verb. $C_{26}H_{24}O_4N$ neben der nicht ganz rein erhaltenen Verb. $C_{20}H_{22}N_4$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1744—54. 27/4. [3/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

P. Pentrenko-Kritschenko, *Über den Einfluß der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 179—83. 10/5. — C. **1907**. I. 714.) v. Zawidzki.

K. Charitschkow, *Über die Scheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels fraktionierter Fällung aus Lösungen in Alkohol und über die Vervollkommnung dieser Methode.* Der Vf. beschäftigt sich zunächst mit der theoretischen Seite dieser Frage und weist darauf hin, daß ihm bereits früher die Trennung von Gemischen organischer Verbb. nach dieser Methode gelungen ist. So kann man z. B. die *Naphtha* fraktionieren, indem man die amylalkoholische Lsg. derselben allmählich mit A. fällt; in ähnlicher Weise trennt man die *Stearin- und Palmitinsäure*. Es ist unwichtig, ob die zu fraktionierenden Körper fl. oder fest sind; die Hauptsache bleibt die Wahl einer richtigen Kombination von Lösungs- u. Fällungsmittel. Der Vf. zeigt, daß man nach der Methode der fraktionierten Fällung *Benzol* u. *Toluol* auf k. Wege, ohne fraktionierte Dest., trennen kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1388—92. 4/5. Lab. d. Wladikawk. Eisenb.) Lutz.

A. Bogojawlenski, P. Bogoljubow u. N. Winogradow, *Beiträge zur Frage über die Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen.* Im Jahre 1888 hatten Carnelley u. Thomson (Journ. Chem. Soc. London **53**. 782) eine Reihe von allgemeinen Regeln in bezug auf die Löslichkeit isomerer organischer Verbb. aufgestellt, u. zwar, daß die leichter schmelzbaren isomeren Verbb. auch leichter l. sind, daß die Reihenfolge ihrer Löslichkeiten unabhängig von der Natur der Lösungsmittel ist, daß das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren dasselbe für alle Lösungsmittel bleibt etc. Die Gültigkeit dieser Regeln versuchten Vff. an geeigneten Beispielen zu prüfen, indem sie die vollständigen Löslichkeitskurven (Erstarrungskurven) einiger isomerer Verbb. in denselben Lösungsmitteln bestimmten. Die betreffenden Messungen wurden nach der bekannten Röhrchenmethode von Alexejew ausgeführt. Bestimmt wurde die Löslichkeit folgender isomerer Verbb.:

Löslichkeiten in Benzol:

Mol.-% o-$C_6H_4NO_2Cl$:	100	87,4	70,3	53,5	45,3	34,8	27,1				
Sättigungstemp. in °:	31,5	26,3	18,9	10,0	4,8	—2,1	—9,4				
Mol.-% m-$C_6H_4NO_2Cl$:	100	80,0	67,2	54,7	42,0	34,2	29,3	25,0	18,1	14,5	7,8
Sättigungstemp. in °:	43,7	37,6	30,1	23,7	16,2	10,8	6,8	2,7	—5,7	—3,6	0,3
Mol.-% p-$C_6H_4NO_2Cl$:	100	77,0	61,6	42,7	31,9	28,4	23,5	20,3	16,6	11,1	8,3
Sättigungstemp. in °:	82,3	67,1	54,1	38,5	24,5	19,4	11,8	5,9	—3,4	—1,7	0,2
Mol.-% o-$C_6H_4NO_2Br$:	100	76,5	59,5	42,4	35,1	32,2	27,9	24,9	14,3	9,1	5,9
Sättigungstemp. in °:	38,5	28,2	19,7	9,3	3,8	0,9	—3,3	—6,9	—2,7	+0,2	1,9
Mol.-% m-$C_6H_4NO_2Br$:	100	79,6	56,4	36,2	27,5	22,6	19,6	17,2	14,8	11,4	9,1
Sättigungstemp. in °:	52,6	44,4	35,5	21,7	14,0	9,4	5,1	—0,5	—2,2	—1,7	—0,03
Mol.-% p-$C_6H_4NO_2Br$:	100	79,6	60,4	46,3	28,4	20,5	14,3	10,8	8,9	5,8	4,5
Sättigungstemp. in °:	124,3	113,5	101,8	93,6	73,2	61,8	49,6	40,1	33,8	20,7	14,0
Mol.-% o-$C_6H_4NO_2OH$:	100	84,1	65,5	51,5	38,9	33,2	24,6	20,3	16,1	11,9	7,1
Sättigungstemp. in °:	44,5	37,2	28,7	21,9	14,3	10,4	3,2	—2,4	—3,8	—2,1	+1,1
Mol.-% m-$C_6H_4NO_2OH$:	100	84,1	70,9	58,4	36,8	26,6	19,2	12,4	6,4	5,1	2,8
Sättigungstemp. in °:	95,2	89,6	84,8	80,8	74,3	70,8	68,1	63,3	53,1	48,8	38,3
Mol.-% p-$C_6H_4NO_2OH$:	100	81,2	70,8	57,2	44,4	36,3	27,9	18,5	12,4	8,4	6,3
Sättigungstemp. in °:	111,4	102,9	98,2	92,0	88,5	86,3	83,8	80,6	76,4	71,5	66,4
Mol.-% o-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	83,6	72,6	57,0	37,0	19,7	13,1	9,1	5,9	4,2	3,0
Sättigungstemp. in °:	71,1	63,3	57,7	50,5	44,5	30,8	21,0	12,8	5,1	3,0	3,7
Mol.-% m-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	81,9	69,3	44,7	37,0	28,0	20,1	13,3	9,5	5,9	2,3
Sättigungstemp. in °:	112,0	102,0	96,7	87,5	84,5	82,5	77,8	70,6	62,9	52,5	36,5
Mol.-% p-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	80,7	69,6	46,3	36,0	27,8	20,0	12,7	10,2	5,5	2,4
Sättigungstemp. in °:	146,8	136,2	130,2	120,7	119,0	116,7	112,5	105,5	102,3	94,0	78,5

Löslichkeiten in Nitrobenzol:

ol.-% o-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	89,1	82,1	61,6	35,3	21,6	15,6	10,2	8,9	8,0	4,5	1,9
ittigungstemp. in °:	71,1	67,9	65,0	52,5	39,5	18,8	11,5	4,3	2,3	1,0	3,2	4,7
ol.-% m-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	86,4	69,4	59,3	44,7	33,1	22,9	12,9	7,3	6,0	5,4	1,8
ittigungstemp. in °:	112,0	106,5	96,5	89,5	79,0	66,5	53,0	30,5	8,5	2,2	2,5	4,5
ol.-% p-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	79,2	64,9	52,9	45,8	33,8	25,4	13,7	6,5	5,4	4,4	1,9
ittigungstemp. in °:	146,8	136,8	125,8	115,0	107,6	92,5	81,6	55,6	14,0	2,6	3,2	4,7

Löslichkeiten in Dibromacetylen:

ol.-% o-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	94,0	85,2	76,3	66,5	52,8	42,1	31,7	17,0	5,4		
ittigungstemp. in °:	71,1	70,2	66,9	62,4	56,5	48,0	41,3	33,8	21,6	2,0		
ol.-% m-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	91,6	84,4	79,2	67,0	57,1	45,5	37,7	29,9	21,7	15,2	6,0
ittigungstemp. in °:	112,0	109,8	106,8	104,4	98,5	93,1	86,9	83,8	78,2	72,0	65,0	46,0
ol.-% p-$C_6H_4NO_2NH_2$:	100	94,0	84,2	76,7	66,5	55,2	43,4	31,1	23,8	11,2	6,3	
ittigungstemp. in °:	146,8	145,8	142,0	138,4	132,5	126,0	117,8	109,5	104,0	91,5	81,0	

Löslichkeiten in Wasser:

ol.-% m-$C_6H_4NO_2OH$:	100	54,4	36,2	27,0	25,3	23,6	12,0	8,1	5,3	1,5	0,6	0,25
ittigungstemp. in °:	95,2	64,4	48,8	43,8	(49,2)	(56,5)	(95,5)	(97,3)	(97,2)	(85,6)	(55,9)	32,9
ol.-% p-$C_6H_4NO_2OH$:	100	49,9	36,8	25,5	22,7	16,9	11,4	8,1	6,0	1,5	0,5	0,25
ittigungstemp. in °:	111,4	67,4	51,3	40,2	(45,0)	(78,6)	(90,0)	(92,3)	(91,8)	(79,1)	(49,4)	31,5

Auf Grund dieser Daten schließen die Vff., daß die CARNELLEYschen Regeln, daß leichter schmelzbare isomere Verbb. leichter l. sind, und daß die Reihenfolge ihrer Löslichkeiten unabhängig von der Natur der Lösungsmittel, ist im allgemeinen für organische Lösungsmittel zutreffen. Das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bleibt aber nicht konstant. Die Löslichkeitskurven von Isomeren mit naheliegenden FF. verlaufen in Bsl. fast parallel. (Schriften d. Dorpater Naturforscher-Ges. 15. 216—29. 5/5. 1907. [15/9. 1906.] Sep. v. Vff.) V. ZAWIDZKI.

E. Fröhlich u. **E. Wedekind**, *Über die Aktivierung des n-Butylmethylbenzylphenylammoniums* (*XXIX. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom*; Forts. von S. 1252). In der homologen Reihe optisch-aktiver NH_4-Salze vom Typus $(CH_3)\cdot(C_6H_5)(C_7H_7)(R)N\cdot Hlg$ fehlte nur noch das *n-Butylderivat*, welches Vff. nunmehr durch eine höchst mühsame Fraktionierung des *d*-Camphersulfonats gewonnen haben. Mit konstantem Drehwert konnten allerdings nur die Salze der *l*-Reihe erhalten werden; aus dem $[M]_D$ des *d*-Camphersulfonats = —202,1° berechnet sich für das aktive Kation $(n\text{-}C_4H_9)(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)N^{\cdot}$ eine Molekulardrehung von —253,8°; das entsprechende Jodid zeigte in A. ein $[M]_D$ von —319,6° u. in Chlf. von —346,1°, ließ also den *Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehgröße* erkennen. — In Chlf.-Lsg. erlitt das aktive Jodid eine wesentlich langsamere *Autoracemisation* als das strukturisomere *Isobutylderivat*:

n-Butylammoniumjodid.		*i*-Butylammoniumjodid.		
Anfangswert	$[M]_D$ = —346,1°	Anfangswert:	$[M]_D$ = —298°	im zerstreut. Tageslicht
nach 3 Stdn.	„ = —296,8°	nach 1 Stde.;	„ = —66,26°	
nach 4 Stdn.	„ = —275,3°			

so daß hier zum ersten Male der *Einfluß der Atomverkettung auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation* nachgewiesen werden konnte. — Aus der folgenden Tabelle ist die Wrkg. von R auf die Aktivität der homologen, asymm. Ammoniumsalze vom Typus $(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)(R)N\cdot Ac$, sowie der Einfluß der Solvenzien auf die Drehungsgröße der Jodide zu entnehmen:

R	[M]D des Ions	[α]D d. Jodids in Chlf.	[M]D d. Jodids in A.	[M]D d. Jodids in Chlf.
C_2H_5	65°	56,5°	138,8°	189,2°
n-C_3H_7	299° (285°)	102°	354°	374°
n-C_3H_7 (THOMAS u. JONES)	398°	138,2°	—	507°
n-C_4H_9	254°	90,6°	319,6°	346°
i-C_4H_9.	323° (279°)	78,3°	349° (374°)	298°
i-C_5H_{11} (THOMAS u. JONES)	287°	100°	—	395°
C_3H_5 (Allyl)	167°	55,2°	192° [1])	201,5°

[1]) In Aceton-Methylalkohol.

In dieser Übersicht fällt besonders der außerordentlich starke Zuwachs in der Aktivität der Ionen, beim Übergang von R = C_2H_5 zu den Homologen auf, ferner der relativ kleine Drehwert des Allylderivats, während bei den Verbb. mit asymm. C-Atom das Drehvermögen durch Einführung von ungesättigten Gruppen in der Regel erheblich gesteigert wird. — Zu bemerken ist ferner, daß von den strukturisomeren Basen diejenigen mit verzweigter C-Kette ein stärkeres Drehungsvermögen haben, als die Basen mit geradliniger Kette; eine Beziehung zwischen Gruppengewicht und Rotationsvermögen scheint jedoch nicht zu bestehen (vgl. THOMAS u. JONES, Journ. Chem. Soc. London **89**. 280; C. **1906**. I. 1542, wo der Versuch gemacht ist, das GUYEsche Asymmetrieprod. auf das asymm. N-Atom anzuwenden).

Will man bei der *Umsetzung von Methylanilin mit n-Butyljodid* eine gute Ausbeute an *Methyl-n-butylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_4H_9)$ (Kp. 240—244°), erzielen, so muß man das Jodid portionsweise zufügen, dann 6—7 Stdn. erwärmen, die Basen aus dem Gemisch mit NaOH abscheiden, von neuem Butyljodid hinzugeben, wieder erwärmen etc. — Die Vereinigung mit Benzyljodid zum *Methyl-n-butylphenylbenzylammoniumjodid*, $C_{18}H_{24}NJ$, ist von starker Wärmeentw. begleitet; Nadeln aus A.; F. 140—141° unter Zers. — Das analoge *Bromid* (Nadeln aus A.) zers. sich erst bei 157—158°. — Beim Kochen mit *d*-camphersulfosaurem Ag in Essigester + A. liefert es das *d-Camphersulfonat*, $C_{28}H_{39}O_4NS$, vom Zersetzungspunkt 159°. — Die Spaltung des letzteren wurde in der Weise vorgenommen, daß die k. Chlf.-Lsg. mit Ä. vermischt und das hierbei ausfallende Salz dann immer wieder in der gleichen Weise weiter behandelt wurde; nach der 27. Fraktionierung, wobei aus je etwa 45 g Bromid und Sulfonat schließlich nur noch 7,6 g des Prod. übrig geblieben waren, betrug das $[\alpha]_D$ des *l-Methyl-n-butylphenylbenzylammonium-d-camphersulfonats* —41,97° und das $[M]_D$ = —202,1°. — Das Salz schm. höher als das gleiche Derivat der inaktiven Base. — Aus dem aktiven Sulfonat wurde durch Fällen mit KJ das *linksdrehende Ammoniumjodid* erhalten; $[\alpha]_D$ in A. = —83,66°, in Chlf. = —90,61°, nach 3 Stdn. = —77,67°, nach 4 Stdn. = —64,21°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1646—50. 27/4. [März.] Riga und Tübingen.) STELZNER.

K. A. Hofmann und **G. Bugge**, *Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze, ein Beitrag zur Konstitution der Doppelcyanide.* Isonitrile verhalten sich einer Reihe von Schwermetallsalzen gegenüber wie Metallcyanide, d. h. sie bilden beständige Anlagerungsverbb.; diese Ähnlichkeit wird vielleicht so zu erklären sein, daß die Cyanide den Isonitrilen analog konstituiert sind, also Derivate der Blausäure HN : C sind. Allerdings bilden auch die Nitrile Additionsverbb., aber in so träger Rk., daß diese nicht mit den Doppelcyaniden verglichen werden können.

Experimenteller Teil. *Platinchlorür-bis-phenylisonitril*, $Cl_2Pt \cdot 2(C_6H_5N : C)$, entsteht beim Vermischen einer wss. Lsg. von 6 g Kaliumplatinchlorür mit 2 ccm

Phenylisonitril in Ä. als purpurfarbener Nd., der durch Waschen mit W., A., Ä. rein erhalten wird. Das aus violetten Prismen bestehende Krystallpulver ist unl. in allen gewöhnlichen Solvenzien, wird aber beim Befeuchten mit Ä. purpurrot, mit Bzl. blutrot, was an den Pleochroismus der Platindoppelcyanüre erinnert. Die Verb. ist gegen W. u. verd. Laugen sehr beständig, selbst eine h. Lsg. von K_2S zers. nur langsam zu Isonitril. Die Eigenschaften der Verb. werden am besten durch die Formel $Cl_2Pt(C_6H_5N:C)_2$ erklärt. Cl ist in der Kälte mit Ag-Lsg. nicht nachweisbar, mit NH_3 entsteht in weißes, wl. Platosammin; neben dem Verhalten gegen K_2S spricht auch die Umsetzung mit konz. H_2SO_4, welche mit gelber Farbe löst, dafür, daß das Isonitril in der Verb. erhalten ist. Ob das Pt 6-wertig, falls es die verfügbaren Hauptvalenzen der Carbylamingruppe bindet, oder bei Polymerisation der Isonitrile nur 4-wertig ist, kann nicht entschieden werden. — Das isomere *Platinchlorür-bis-benzonitril* scheidet sich aus der wss. Lsg. von 2 g Kaliumplatinchlorür nach Zusatz von 3 ccm Benzonitril in Ä. sehr langsam aus. Die erste dunkelgefärbte, Pt-haltige Ausscheidung wird abfiltriert. In 14 Tagen erhält man gelbe Prismen, die mit W., A., Ä. gewaschen werden. H.NaOH, noch schneller w. KCN-Lsg., zers. unter B. von Benzonitril; SS., auch konz. H_2SO_4 greifen nur langsam an, $AgNO_3$ wirkt nicht ein. Danach ist die Formel $Cl_2Pt(C_6H_5\cdot CN)_2$ anzunehmen, in welcher die verbindenden Nebenvalenzen am N des erhalten gebliebenen Benzonitrils sitzen.

Platinchlorür-bis-acetonitril, $Cl_2Pt(CH_3\cdot CN)_2$, entsteht analog aus der Mischung von 2 g Kaliumplatinchlorür in 40 ccm W. u. 3 ccm Acetonitril in gelben Prismen, die von h. W. langsam gelöst werden; NaOH u. konz. H_2SO_4 wirken nur schwach; gelbes Schwefelammonium erzeugt eine rotbraune Lsg., $AgNO_3$ scheidet fast augenblicklich AgCl ab; konz. NH_3 löst vollständig; aus dieser Lsg. erhält man beim Eindunsten farblose Nadeln eines Ammins. — Das von A. W. HOFMANN (LIEBIGS Ann. **144**. 118) dargestellte Additionsprod. von AgCN mit Phenylcarbylamin hat nach dem Waschen mit Ä. die Zus. *2AgCN*, C_6H_5NC; bei längerem Waschen oder beim Trocknen im Vakuum wird Isonitril abgespalten. Benzonitril in Ä. verbindet sich nicht mit AgCN. — *Kupfercyanür* vereinigt sich mit Äthylcarbylamin zu wenig beständigem CuCN, $2C_2H_5NC$; *Quecksilbercyanid* reagiert weder mit Benzonitril, noch mit Phenyl- u. Äthylcarbylamin. Diese Cyanide verbinden sich auch mit Blausäure nur lose oder gar nicht. — Über weitere Pt-, Pd-, Ir-, Fe- u. Co-Isonitrile wird später berichtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1772—78. 27/4. [30/3.*] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wissensch.) FRANZ.

A. Bogojawlenski u. N. Winogradow, *Über die Schmelzkurven der Mischungen von p-Azoxyanisol mit Benzol, Nitrobenzol und Dibromacetylen.* Vff. untersuchten nach dem ALEXEJEWschen Verfahren die Löslichkeit des *p-Azoxyanisols* (F. 116°, Klärungspunkt 134,8°), das bekanntlich flüssige Krystalle bildet, in Bzl., Nitrobenzol und Dibromacetylen, wobei sie folgende Werte gefunden haben:

Erstarrungs-Temperaturen von p-Azoxyanisol mit Bzl. (Eutekt. 4,7°).

Mol.-% Anisol:	100	75,0	51,7	39,6	23,7	15,6	11,3	7,0	3,0	1,6	1,0	0,0
Erstarr.-Temp. in °:	116,0	106,5	95,2	87,9	75,4	68,2	58,7	47,2	28,4	8,8	4,7	5,5

Erstarrungs-Temperaturen von p-Azoxyanisol mit Nitrobenzol (Eutekt. 3,2°).

Mol.-% Anisol:	100	81,8	63,1	56,6	41,2	29,0	21,5	14,0	8,0	5,0	3,2	0,0
Erstarr.-Temp. in °:	116,0	108,6	100,8	95,7	84,4	74,1	63,1	48,8	32,0	19,2	3,5	5,4

Erstarrungs-Temperaturen von p-Azoxyanisol mit Dibromacetylen.

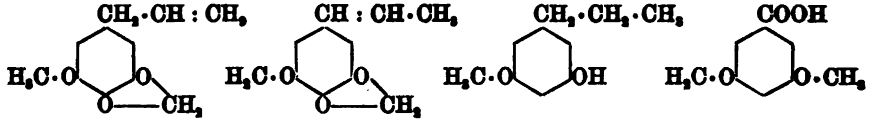
Mol.-% Anisol:	100	92,3	89,8	78,0	69,0	56,4	40,7	23,2	15,1	7,2	3,7	2,7
Erstarr.-Temp. in °:	116,0	114,5	113,5	108,7	104,7	96,9	85,9	67,4	53,6	31,0	12,3	3,2

Aus denselben schließen sie, daß die Lösungskurven des p-Azoxyanisols ihrer Gestalt nach denjenigen anderer Substanzen ähneln. Auch die für die Mischungen flüssiger Krystalle mit krystallinischen Stoffen beobachtete Erniedrigung ihres Klärungspunktes wurde für p-Azoxyanisol konstatiert. (Schriften d. Dorpater Naturforscher-Ges. **15**. 230—38. 5/5. 1907. [15/10. 1906.] Sep. v. d. Vffn.) v. Zawidzki.

Oscar Richter, *Über die Konstitution des Myristicins und seiner Derivate.* (Vorläufige Mitteilung.) Für das *Myristicin* des Macisöles u. das durch Umlagerung mittels alkoh. KOH daraus darstellbare, eine Propenylgruppe enthaltende *Isomyristicin* hat Thoms die Formeln I. und II. aufgestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3451; C. **1903**. II. 1176). Er bewies die Richtigkeit dieser Formeln einmal durch die Prodd. der Einw. von Brom auf beide Phenoläther, ferner erhielt er bei der Reduktion des Isomyristicins mit Na und A. das *Dihydromyristicin* und ein *Phenol* III. Bei dem Übergange des Isomyristicins in das Phenol nimmt Thoms also an, daß die Aufspaltung der Methylendioxygruppe, analog wie beim Isosafrol und Isapiol, in der Weise erfolgt, daß das in p-Stellung zur Propylgruppe stehende O-Atom beseitigt wird.

Vf. hat diese Annahme durch weitere Verss. gestützt, und zwar zunächst dadurch, daß er den Methyläther des Phenols III. mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oxydierte; dabei entsteht *Dimethyl-α-resorcylsäure* IV., deren F. in reinem Zustande bei 182°

I. II. III. IV.



(u. nicht, wie in der Literatur angegeben, bei 175—176°) liegt. Dadurch ist also die Thomssche Annahme bewiesen, und ferner folgt daraus, daß die im Myristicin ursprünglich vorhandene Methoxylgruppe in m-Stellung zur Allylgruppe steht, wonach die Überführung der Myristicinsäure in Gallussäure möglich erscheint.

Außerdem hat Vf. versucht, den Methyläther des Phenols III. zu bromieren u. zu nitrieren; die Bromierung, gleichgültig mit welchen Mengen Brom, führte stets zu einem Dibromid, die Nitrierung gelang nicht. Dagegen scheinen bei der Nitrierung des Dibromderivats eine oder zwei NO_2-Gruppen an Stelle des Broms zu treten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 152—61. 4/5. [11/4.*] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) Helle.

B. Menschutkin, *Über Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1317—34. 10/5. — C. **1906**. II. 1838.) v. Zawidzki.

Franz Kunckell, *Über das 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol.* Während es nicht gelang, in *p-Dichlorbenzol* den Rest $CH_2Cl·CO·$ einzuführen, entstand bei 1-stdg. Kochen von *m-Dichlorbenzol* mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 leicht das *1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol*, $C_6H_3Cl_2·CO·CH_2Cl$, das aus Lg. in bis zu 2 cm langen Prismen vom F. 57° krystallisiert und von $KMnO_4$ in sd., schwach schwefelsaurer Lsg. zur *2,4-Dichlorbenzoesäure* (verfilzte Nadeln aus W.; F. 158°) oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1702—3. 27/4. [3/4.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) Stelzner.

August Klages, *Über das optische Verhalten einiger Styrolene.* Die vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2301; C. **1904**. II. 214) als *Styrolene* bezeichneten

Benzolkohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen in der Seitenkette enthalten, soweit die Vertreter der $\Delta^{1,3}$-Reihe vom Typus des Phenylbutadiens, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$, in Betracht kommen, zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen, je nachdem nämlich eine der Doppelbindungen mit dem Kern oder beide Doppelbindungen unter sich konjugiert sind. — Das chemische Verhalten dieser KW-stoffe zeigt, daß vorwiegend eine Konjugation der letzteren Art anzunehmen ist, da z. B. bei der Reduktion Verbb. vom Typus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ entstehen; in optischer Hinsicht dagegen verhalten sich das Phenylbutadien und seine Homologen so, als ob eine Konjugation in beiden Richtungen anzunehmen wäre, denn die KW-stoffe besitzen eine Mol.-Refr. und Dispersion, deren ungewöhnliche Höhe sich weder durch Konjugation der Äthylenbindung mit dem Kern allein, noch durch die Konjugation der Äthylenbindungen unter sich erklären läßt; es beträgt nämlich die Exaltation (vgl. BRÜHL, S. 1099) für $[M]_\alpha$ +4,1° und $[M]_D$ durchschnittlich +4,6°, während beim Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, die Exaltation nur +1° und beim Isodiallyl, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$, nur +2° erreicht. Die erheblich größeren Werte bei den $\Delta^{1,3}$-Styrolenen müssen demgemäß auf eine Doppelwrkg. der beiden Systeme zurückgeführt werden.

Nach V. D. HEIDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2103; C. **1904**. II. 104) aus *Zimtaldehyd* + $CH_3 \cdot MgJ$ dargestelltes und über Ag-Pulver destilliertes *1-Phenylbutadien-(1,3)* zeigte die folgenden Konstanten: Kp_{15}. 90°; D^{15}_4. 0,9316 (sinkt, wie auch bei zahlreichen anderen $\Delta^{1,3}$-Styrolenen infolge der B. spezifisch leichterer Polymerisationsprodd., wenn man den KW-stoff wiederholt destilliert oder ihn längere Zeit aufbewahrt); n_D^{16} = 1,61283; Mol.-Refr. 48,69, ber. 44,05. — *1-Phenylpentadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$, aus Zimtaldehyd und Äthylmagnesiumbromid und Eintragen des Prod. in eiskalte, 30%ig. H_2SO_4, bezw. durch Erhitzen des aus dem *Pentenylolbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (KLAGES, GIESER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2591; C. **1906**. II. 874) mit HCl darstellbaren Chlorids mit Pyridin gewonnen; dünnfl. Öl, das bei —4° zu Krystallen erstarrt und sich beim Aufbewahren zu einer zähen, in Ä. nicht klar l. Fl. polymerisiert; Kp_{16}. 116°; D^{18}_4. 0,9384; n_D^{18} = 1,61114; Mol.-Refr. 53,29, ber. 48,66. — Liefert bei der Reduktion mit Na + A. *1-Phenylpenten-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$; obstartig riechendes Öl; Kp_{20}. 111°, Kp_{760}. 201°; bei der Spaltung mit Ozon bildet sich *Phenylacetaldehyd*. — Das aus Zimtaldehyd und *n*-Propylmagnesiumjodid durch kurzes Erwärmen und Zers. des Prod. mit Eis + verd. H_2SO_4 erhältliche Prod. ist ein Gemisch von Styrolen und primär entstehendem Carbinol; durch Behandeln mit HCl-Gas und Erhitzen des Chlorids mit Pyridin auf 125° läßt sich aber aus ihm reines *1-Phenylhexadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$, gewinnen; letzteres erzielt man direkt, wenn man das mittels *n*-Propylbromid darstellbare Mg-Derivat in k. 40%ig. H_2SO_4 einträgt. Öl; Kp_{16}. 128°; D^{20}_4. 0,9189, D^{12}_4. 0,9253; n_D^{12} = 1,60252; Mol.-Refr. 58,61, ber. 53,26. — Bei der Reduktion mit Na + A. entsteht *1-Phenylhexen-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, in guter Ausbeute; Kp_{16}. 108°; D^{18}_4. 0,8898; n_D^{16} = 1,5058; Mol.-Refr. 53,4, ber. 53,65. — Wird das Mg-Derivat aus Isobutylbromid und Zimtaldehyd nach kurzem Stehen in eiskalte 30%ig. H_2SO_4 eingetragen, so erhält man direkt das *1-Phenyl-3-methylhexadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, als schwach zimtartig riechendes Öl vom Kp_{16}. 136°; D^{20}_4. 0,9248; n_D^{20} = 1,58727; Mol.-Refr. 62,52, ber. 57,86. — Aus Zimtaldehyd und Isoamylbromid ließ sich ganz analog das *1-Phenyl-6-methylheptadien-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, gewinnen, das nach dem Destillieren über Ag-Pulver ein Öl von zimtähnlichem Geruch darstellte; Kp_{15}. 146—147°; D^{20}_4. 0,9508; n_D^{20} = 1,58547; Mol.-Gew. 65,61, ber. 62,46. — Die Abweichungen in den gefundenen und berechneten Mol.-Refrr. schwanken also bei den $\Delta^{1,3}$-Styrolenen zwischen +3,15 und +5,3 Einheiten; die Dispersion ist eine so hohe, daß bei der

Durchleuchtung dieser KW-stoffe mit H-Licht das Violett oben und das Rot unten erscheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1768—72. 27/4. [27/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

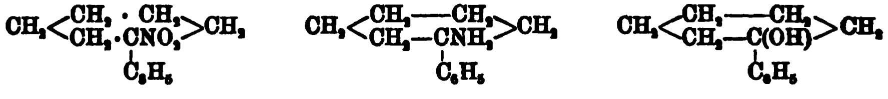
STELZNER.

N. Kurssanow, *Phenylierte Naphthene. II. Über einige Derivate des Phenylcyclohexans.* In einer früheren Arbeit hat der Vf. gezeigt (LIEBIGs Ann. **318**. 309; C. **1901**. II. 1265), daß man aus Cyclohexylchlorid u. Bzl. mittels der GUSTAVSONschen Rk. Phenylcyclohexan gewinnen kann. Diese Verb. gibt, gemäß ihrer Zus., sowohl Benzolderivate — Substitution im Benzolkern —, als auch Naphtenderivate — Substitution im Naphtenkern. Die hauptsächlichsten Derivate aromatischen Charakters sind schon früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**. 693; C. **1901**. II. 1266) dargestellt worden; in der vorliegenden Arbeit sollen einige Derivate des *Phenylcyclohexans* von Naphthencharakter besprochen werden.

Nitriert man dieses Prod. mit HNO_3 der D. 1,075 in Einschmelzröhren bei 105—110° 24 Stdn. lang, so resultiert ein Gemisch der verschiedensten Verbb. In größerer Menge (16°/₀ der Theorie) entsteht das *tertiäre Phenylnitrocyclohexan*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (I.), vom F. 54,5—56°; lange Nadeln; ll. in A., Bzl., l. in Lg. — Außerdem entstehen *sekundäre Nitroverbindungen des Phenylcyclohexans*, die jedoch nicht voneinander getrennt werden konnten; das Gemisch hat den F. 86—89°. — Ferner werden *Cyanwasserstoff*, *Benzoesäure*, *Bernsteinsäure* u. geringe Mengen von *Glutarsäure* gebildet. — Das tertiäre Phenylcyclohexan kann mit Zinnpulver + HCl zum *tertiären Phenylaminocyclohexan*, $C_{12}H_{17}N$ (II.), vom Kp_{36}. 180,5—182,5° reduziert werden; sirupöse Fl. von charakteristischem Geruch, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Lg.; zieht gierig CO_2 aus der Luft an. Die Ausbeute beträgt 70°/₀ der Theorie. — $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$; große Nadeln vom F. 230—230,5°. — $(C_{12}H_{17}N)_2H_2SO_4$, Nädelchen vom F. 226—227,5°; ll. in h. W. — $C_{12}H_{17}N \cdot HNO_3$; F. 173° unter Zers. — $C_{12}H_{17}N \cdot HNO_2$, aus der Chlorwasserstoffverb. und KNO_2 in der Kälte darstellbar; zers. sich bei 70—80°. — $C_{12}H_{17}N \cdot CH_2COOH$; aus h. W. Nädelchen vom F. 154 bis 155,5°. — $(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; orangefarbene Schuppen vom F. 177°. — Reagiert leicht mit Phenylsenföl.

Aus dem tertiären Phenylaminocyclohexanchlorhydrat und $NaNO_2$ läßt sich leicht das *tertiäre Phenylcyclohexanol*, $C_{12}H_{16}O$ (III.), darstellen, vom F. 62—63,5°,

I. II. III.



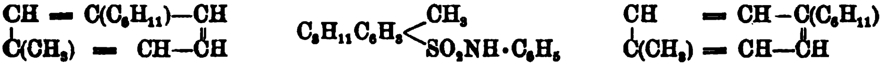
Kp_{18}. 156,5—158,5°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. Monokline (WERNADSKI, POPOW) Krystalle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1295—1303. 4/5. Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

N. Kurssanow, *Phenylierte Naphthene. III. Über die Kohlenwasserstoffe* $C_{13}H_{18}$. Bei der Synthese des Phenylcyclohexans (LIEBIGs Ann. **318**. 309; C. **1901**. II. 1265) wurde vom Vf. die Verwendbarkeit der GUSTAVSONschen Synthese für die cyclischen Halogenderivate dargetan. In der vorliegenden Arbeit wurde dieselbe Methode zur Darst. von *Tolylcyclohexanen*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$, angewendet. Als Ausgangsmaterial diente das aus kaukasischer Naphtha isolierte Cyclohexan vom Kp. 80—82°. Es wird durch Cl leicht in das Monochlorid verwandelt; um die B. von Polychloriden nach Möglichkeit zu vermeiden, verwendet Vf. einen besonderen App. (vergl. das Original), in dem stets ein Überschuß von KW-stoff mit Cl in Berührung kommt. Aus dem *Chlocyclohexan* und *Toluol* erhält man in Ggw. von $AlCl_3$ ein Gemenge von Tolylcyclohexanen, Kp. 250—265°. Zur Trennung des Gemisches sulfuriert man mit H_2SO_4 (D. 1,84); die gewonnenen Sulfosäuren verwandelt man mittels

Soda in die Natriumsalze. Von diesen löst sich nur das Natriumsalz der *m-Tolylcyclohexansulfosäure*, $C_{13}H_{17}SO_3Na$, nicht in h. Bsl., die anderen sind in ihm l. Derart ist eine quantitative Trennung zu erzielen. Behandelt man das erwähnte Salz mit rauchender HCl in Einschmelzröhren bei 150—160° (10 Stdn.), so erhält man *m-Tolylcyclohexan*, $C_{13}H_{18}$ (I.), das im Wasserdampfstrome abdestilliert wird; Kp_{754}. 257—257,3°; D^{18}_{4}. 0,9365; n_{18} = 1,5236. Zur Aufklärung der Struktur wurde der KW-stoff mit HNO_3 (D. 1,080) in Einschmelzröhren 19 Stunden bei 115—125° erhitzt. Es resultiert *Isophthalsäure*. Hierdurch ist die Natur des KW-stoffs fest-

I. II. III.

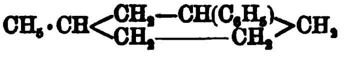


gestellt. Das m-Tolylcyclohexan hat aromatischen Geruch, erstarrt im CO_2-Äthergemisch zu einer glasartigen M., ohne zu krystallisieren. Es reagiert langsam mit Brom und alkal. Permanganat.

Die in Bsl. l. Natriumsalze der Sulfosäuren werden behufs weiterer Trennung mittels PCl_5 in die Säurechloride übergeführt. Diese werden gereinigt und dann mit Anilin in die Anilide verwandelt. Mit Ä. läßt sich aus dem Gemisch das wl. *Anilid der p-Tolylcyclohexansulfosäure*, $C_{19}H_{23}O_2NS$ (II), ausscheiden; Prismen vom F. 186,5—187,5°, l. in Chlf., wl. in A., Ä. — Die übrigen Anilide sind in Ä. ll.; sie bilden einen leicht gefärbten Sirup und sind in A. ll., l. in PAe. — Wird das Anilid mit HCl in der Einschmelzröhre bei 175—185° 14 Stunden lang erhitzt, so erhält man aus ihm das *p-Tolylcyclohexan*, $C_{13}H_{18}$ (III.), vom Kp_{753}. 259,8—260°; D^{18}_{4}. 0,9365; n^{18} = 1,5232. Die Strukturformel der Verb. wurde in ähnlicher Weise, wie bei der Metaverb. ermittelt. Man erhitzt den KW-stoff mit HNO_3 (D. 1,080) in Einschmelzröhren 19 Stunden auf 115—125° u. erhält dann als Oxydationsprod. die *Terephthalsäure*. Das p-Tolylcyclohexan erstarrt im CO_2-Äthergemisch zu einer krystallinischen M., ist in H_2SO_4 und rauchender HNO_3 ll., reagiert langsam mit Brom unter HBr-Ausscheidung und wird durch alkal. Permanganatlsg. langsam oxydiert.

Die in Ä. l. und vom Anilid der p-Tolylcyclohexansäure abgetrennten Anilide bilden ein gelbliches Harz. Behandelt man dasselbe bei höherer Temperatur mit konz. HCl, so erhält man ein KW-stoffgemisch, das innerhalb weiter Grenzen sd. (245—262°). Es war nicht zu konstatieren, ob sich das o-Tolycyclohexan in diesem Gemisch befindet.

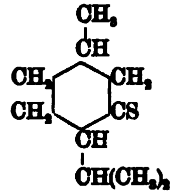
Das *1,3-Methylcyclohexylbenzol*, $C_{13}H_{18}$ (IV), wurde ebenfalls mittels der GUSTAVSONschen Rk. aus dem Methylcyclohexylchlorid (vergl. MARKOWNIKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**. 304; C. **1900**. II. 630), Bsl. und $AlCl_3$ dargestellt; zur Rk. fand das aus β-Methylcyclohexanol + HCl darstellbare, gegen alkoh. Kali beständige Chlorid Anwendung und nicht das mit ihm isomere unbeständige; sirupöse Fl. vom Kp_{758}. 248,5—249,5°; D^{18}_{4}. 0,9425; n^{18} = 1,5246; $[\alpha]_D$ = —1,06°. Die Verb. hat citronenähnlichen Geruch, erstarrt im Gemisch von fester CO_2 + Ä. zu einer glasartigen M., reagiert langsam mit Brom und alkal. Permanganat und löst sich in konz. HNO_3 unter B. einer aromatischen Nitroverb. Die Ausbeute beträgt 57% der Theorie.

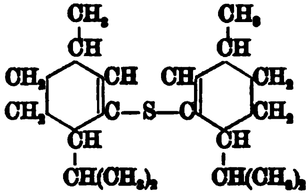
IV. 

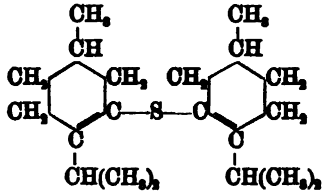
Die Rk. von GUSTAVSON verläuft also mit den Chloriden der Naphthene in gleicher Weise, wie mit den Halogenverbb. der Fettreihe. — Die entstehenden phenylierten Naphthene verhalten sich analog den aromatischen KW-stoffen mit aliphatischer Seitenkette. — Der aromatische und der Naphthenrest, welche die

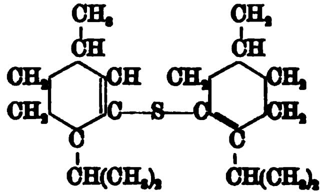
Moleküle der neuen Verb. zusammensetzen, behalten ihre spezifischen Eigenschaften auch in ihrer Vereinigung bei. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1304—16. 4/5. 1907. [Sept. 1906.] Moskau. Univ.-Lab.) Lutz.

N. Speranski, *Über die Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Menthon.* Die Anzahl der bisher bekannten Thioketone ist unbedeutend. Auch sind nur solche Ringketone dargestellt worden, in welchen der Schwefel nicht mit einem Kohlenstoffatom des Ringes verbunden ist. Die Synthese derartiger cyclischer Thioketone ist dem Vf. gelungen. — Erhitzt man 1 Mol. P_2S_3 mit 3 Mol. Menthon auf 140°, so scheidet die Reaktionsmasse sehr viel H_2S aus. Es entsteht *Menthen*, Kp. 168 bis 170°, u. *Thiomenthon*, $C_{10}H_{18}S$ (I.); rötliche Fl. vom Kp. 217—220°, $D^{15}{}_{15}$. 0,9398. Die Verb. besitzt einen eigenartigen Geruch u. ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien ll., in W. unl. Sie zers. sich beim Stehen unter H_2S-Ausscheidung. Das Mol.-Gew., nach der kryoskopischen Methode bestimmt, ist normal. Mit einer alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ liefert das Prod. einen krystallinischen Nd. — Außer diesen beiden Verbb. entsteht bei der Einw. von P_2S_3 auf Menthon *Menthensulfid*, $C_{20}H_{34}S$ (II.—IV.); farblose Krystalle vom F. 50,5°, Kp_{28}. 213° (unter geringer Zers.); ll. in Ä., Chlf., h. A., in W. unl. Die Verb. addiert leicht 4 Atome Brom, hat also zwei doppelte Bindungen. Welche der drei möglichen Strukturformeln dem Menthensulfid entspricht, ließ sich bisher noch nicht mit Sicherheit feststellen.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Auch andere cyclische Ketone reagieren mit P_2S_3, z. B. Methylhexanon, Campher etc. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 1346—50. 6/5. St. Petersburg. Lab. d. Technol. Inst.) Lutz.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 83. Abhandlung. I. Beobachtungen in der Fenchonreihe. Vf. teilt eine Reihe von Beobachtungen mit, die zwar keine neuen Schlüsse bezüglich der Konstitution des Fenchons abzuleiten erlauben, die aber Aufschluß geben über Verunreinigungen, welche im Fenchon stets enthalten sind, die bisher stets übersehen wurden u. die in sehr störender Weise bei Umformungen, welche mit dem Fenchon vorgenommen werden, die Ergebnisse beeinflussen können.

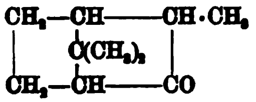
1. Über das Semicarbazon des d- und l-Fenchons und das Vorkommen von Borneolester im Thujaöl. Vgl. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1905**; C. **1905**. II. 675.

2. Über den Camphergehalt des rohen Rechts-Fenchons. Die beim l-Fenchon des Thujaöls gemachten Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß

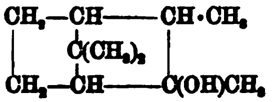
auch das gewöhnliche käufliche *d-Fenchon* durch Campher verunreinigt sein könne. In der Tat konnte aus rohem d-Fenchon, wenn es unter den gleichen Bedingungen wie l-Fenchon längere Zeit mit Semicarbazidlsg. in Berührung blieb, Camphersemicarbazon erhalten werden; dies Semicarbazon war linksdrehend, der zugehörige Campher aber rechtsdrehend. Es zeigte sich ferner, daß auch hier energische Behandlung mit HNO_3 den Camphergehalt im Fenchon nicht zu eliminieren vermag; wo es sich also um Gewinnung ganz reiner Präparate aus Fenchon handelt, wird man sich der mühevollen u. kostspieligen Arbeit unterziehen müssen, aus dem gut krystallisierten Semicarbazon regeneriertes Fenchon zu verwenden.

3. Über Homofenchen, $C_{11}H_{18}$ (im experimentellen Teile mitbearbeitet von **Heinrich Wienhaus**). Nachdem Vf. nachgewiesen hatte, daß sich aus dem Fenchylalkohol mehrere isomere Fenchene erhalten lassen und Moycho und Zienkowski Analoges in der Campherreihe gefunden hatten, erschien es wünschenswert, diese Beobachtungen auch auf die mit Hilfe der Grignardschen Rk. leicht zugänglichen höheren Homologen auszudehnen. Unter Zugrundelegung der bisher für Fenchon angenommenen Formel I. lassen sich aus dem Homofenchylalkohol, wenn man die Möglichkeit weitergehender Atomverschiebungen bei dem Reaktionsverlaufe unberücksichtigt läßt, mehrere KW-stoffe ableiten, III., IV. und V., die ganz verschiedene Oxydationsprodd. liefern sollten.

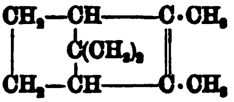
I.



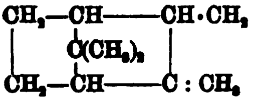
II.



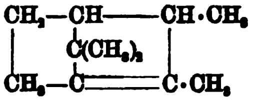
III.



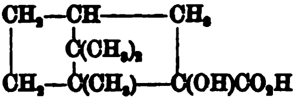
IV.



V.



VI.



Den *Homofenchylalkohol* (*α-Methylfenchol*), $C_{11}H_{19}OH$ (II.), hat Zelinsky bereits dargestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2883; C. **1901**. II. 988); er hat ihn aber nicht in reinem Zustande in Händen gehabt. Man erhält ihn leicht nach dem bekannten Verf. u. in recht guter Ausbeute, wenn man von sorgfältig gereinigtem, in der Kälte leicht krystallisierendem Fenchon ausgeht; jedoch hält es sehr schwer, den Alkohol von jeder Spur unveränderten Fenchons zu befreien, obwohl die Kpp. beider Verbb. um mehr als 20° auseinander liegen. Die reinsten Anteile von Homofenchylalkohol, welche bisher erhalten wurden, hatten folgende Eigenschaften: F. 61°, Kp. 215—216°. Der Homofenchylalkohol bildet eine nicht unangenehm riechende, beim Abkühlen sehr schnell erstarrende, im Mörser ziemlich gut zerreibliche M.; er ist in allen organischen Lösungsmiteln so außerordentlich l., daß man ihn daraus nicht krystallisieren kann, und ist optisch nur sehr schwach aktiv (beobachtet wurde $[\alpha]_D = +1{,}12°$ bis $+2{,}2°$ in äther. Lsg. bei wechselnder Konzentration).

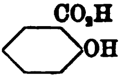
Erwärmt man Homofenchylalkohol in Mengen von 50—70 g mit der $2^1/_2$-fachen Menge geschmolzenen und gepulverten Kaliumbisulfats 1—2 Stdn. im Ölbade auf 160°, so erhält man nach wiederholter Fraktionierung des zuvor mit Wasserdampf übergetriebenen Reaktionsprod. in einer Ausbeute von etwa 52% *Homofenchen*, $C_{11}H_{18}$, Kp. 170—172°, das, von kleinen Mengen flüssig bleibender Anteile durch Abpressen befreit, bei 32—37° schm. und im Aussehen und Geruch nicht von Camphen zu unterscheiden ist; D^{46-47}. 0,8520, $n_D^{46-47} = 1{,}4557$, nach der daraus berechneten Mol.-Refraktion enthält der KW-stoff eine Äthylenbindung. $[\alpha]_D = +23{,}06°$ (in

Ä.; $p = 41{,}902$, $t = 17^0$). Schüttelt man Rohhomofenchen bei 40—60° mit 4°/₀ig. $KMnO_4$-Lsg. (entsprechend 3 Atomen O), so erfolgt die Entfärbung des $KMnO_4$ nur sehr langsam; die dabei nicht angegriffenen und wiedergewonnenen Anteile des KW-stoffs sind noch widerstandsfähiger gegen $KMnO_4$, und schließlich erhält man bei wiederholter Oxydation Anteile, die man wegen ihres Verhaltens gegen $KMnO_4$ nicht mehr als ungesättigt ansprechen kann, die also den Charakter des Cyclens besitzen. Unter den Prodd. der eigentlichen Oxydation befand sich ein in $CHCl_3$ l. neutraler Körper in geringer Menge; die Hauptmenge bestand aus einem Gemisch von Säuren, darunter auch eine, F. 179°, die aus mit entstandenem Homocamphen sich gebildet hatte. In dem nach Abscheidung dieser Säure (durch ihr wl. Na-Salz) verbleibenden Rückstande ließen sich Ketosäuren nicht nachweisen, ebenso wenig scheint darin eine zum Fenchon noch in naher Beziehung stehende α-Oxysäure vorhanden zu sein; dagegen scheinen geringe Mengen lactonartiger Verbb. anwesend zu sein, isoliert wurde u. a. ein bei 157° schm. Oxylacton (?), $C_{11}H_{18}O_3$. Die Unters. dieser Oxydationsprodd. kann erst Bedeutung gewinnen, wenn der Vers. mit campherfreiem Fenchon wiederholt werden kann.

II. Über Homocamphen und Homocamphenylsäure (α-Borneolcarbonsäure), mitbearbeitet von **Heinrich Wienhaus.** Die GRIGNARDsche Rk. geht bei Anwendung von Campher weniger glatt vor sich, als bei Anwendung von Fenchon. Erwärmt man das dabei entstehende Methylborneol mit $KHSO_4$, so entsteht *Homocamphen*, Kp. 166—168°, das dem Camphen ähnelt, aber niedriger schm. (F. etwa 28°). Bei der Oxydation des Homocamphens entsteht dieselbe S., die bei der Oxydation des Homofenchens als Nebenprod. auftritt; sie ist eine α-Oxysäure, liefert als solche ein wl. Na-Salz u. wird als *Homocamphenylsäure* oder *α-Borneolcarbonsäure* bezeichnet. Krystalle (aus A.), F. 179° (Zers.), swl. in k. W.; $[\alpha]_D = -34{,}8^0$ (in Methylalkohol; $p = 12{,}44$, $t = 22^0$). Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 und PbO_2 sublimiert sofort d-Campher, woraus folgt, daß beim Übergang von Homoborneol in Homocamphen eine Atomverschiebung, wie man sie beim Übergang von Borneol in Camphen jetzt annimmt, nicht stattfindet. Man wird daher diese höhere Homologe der Camphenylsäure, dem Formel VI. zukommt, und das isomer ist mit der von BREDT beschriebenen β-Oxycamphancarbonsäure, vielleicht besser als α-Borneolcarbonsäure bezeichnen. (LIEBIGs Ann. **353**. 209—27. 4/5. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

H. Apitzsch, *Zur Reduktion von Ketonen mittels alkoholischer Zinnsalzlösung und Salzsäure (Berichtigung).* Wie KLAGES bereits mitgeteilt hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2356; C. **1906**. II. 526), beruht die Angabe von APITZSCH und METZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1676; C. **1904**. I. 1521), *Benzoin* liefere beim Kochen mit Zinnsalz, A. und HCl *Hydrobenzoin*, auf einem Irrtum; Vf. bestätigt zunächst diese Beobachtung und berichtigt dann die frühere Publikation noch in einigen weiteren Punkten. — *Benzil* wird von dem genannten Reagens nur bis zum *Benzoin* reduziert, das auf dem gleichen Wege auch aus *Benzoinanilid* und *Äthylbenzoin* im Rohr bei 150—170° gewonnen werden kann. — *Cuminoin* wird von alkoh.-salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. auf dem Wasserbade nicht verändert, *Cuminil* hierbei in der Hauptsache zu *Cuminoin* reduziert, bezw. bei längerer Einw. zers. — *Benzalacetophenon* bleibt bei 3-stdg. Kochen mit dem Reduktionsmittel größtenteils unverändert, während der Rest gespalten wird. — *Anisoin* wird nicht in *Isohydranisoin* übergeführt, sondern liefert beim Kochen mit $SnCl_2$, HCl und A. ebenso wie das *Anisil* fast quantitativ *Desoxyanisoin*, $C_{16}H_{16}O_3$; Nädelchen; F. 109—111°; F. des *Oxims* 124—125°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1803—4. 27/4. [20/3.] Erlangen. Pharmaz.-chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

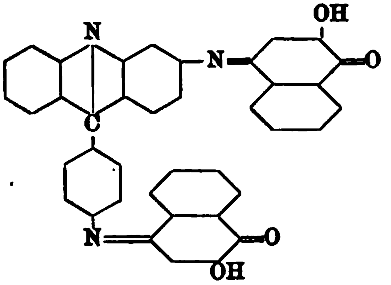
Fritz Glassner, *Studien über Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.* (Vgl. WEISL, Monatshefte f. Chemie **26**. 977; C. **1905**. II. 1180). Von den Oxybenzoesäuren kondensiert sich nur Salicylsäure mit Phenylessigsäurechlorid unter der Einw. von $AlCl_3$ zu einer Desoxybenzoinoxycarbonsäure; bei den Iomeren scheint Esterbildung einzutreten.

Beim Erwärmen von Phenylessigsäurechlorid mit Salicylsäure auf 70° entwickelt sich HCl, wahrscheinlich unter B. des Esters $(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot O(C_6H_5CH_2CO)$; setzt man $AlCl_3$ zu und hält die Temperatur unter 60°, so entsteht *Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot$OH; farblose, rechteckige Tafeln (aus A.-W.), F. 224°; ll. in k. Ä., A., Chlf. und Aceton, wl. in w. Bzl. u. CS_2, fast unl. in W.; ll. in Na_2CO_3-Lsg. ohne CO_2-Entw., färbt sich mit $FeCl_3$ in A. blutrot. Beim Einengen der Mutterlaugen erfolgt teilweise Abspaltung der CO_2H-Gruppe; durch 12stdg. Erhitzen mit W. im Rohr auf 180—200° entsteht *p-Oxydesoxybenzoin.* — $Na\cdot C_{15}H_{11}O_4$, seidenglänzende, federartige Krystalle (aus A.) mit $^1/_2H_2O$, sll. in W., weniger leicht in A. — $Ag\cdot C_{15}H_{11}O_4$, weißer, käsiger, schwach lichtempfindlicher Nd.

Acetylderivate der S. entstehen nach den üblichen Methoden nicht und sind auch nicht durch Kondensation von Aspirin oder Salol mit Phenylacetylchlorid darstellbar; erst durch 3—4stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140 bis 150° entsteht eine *Acetylverb.*, $C_{17}H_{14}O_5$; Nadeln (aus A.-W.), F. 140°; unl. in k. W., ll. in A. und Eg. Wird schon durch h. W. teilweise verseift, ebenso durch w. A. und CH_3OH; durch Alkalien ist sie sehr leicht verseifbar. — Beim Erhitzen mit 70%ig. wss. KOH auf 170—220° spaltet sich die S. in Toluol und 4-Oxyisophthalsäure (Konstitutionsbeweis). — *Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim*, $C_{15}H_{13}O_4N$, aus der S. und überschüssigem NH_2OH in sd. A.; weiße Krystalle (aus h. A.-W.), F. 170°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine azurblaue Färbung. — Mit 7,5 Atomen Br in Eg. entsteht unter Abspaltung der CO_2H-Gruppe *Dibromoxydesoxybenzoin*, $C_{14}H_{13}O_2NBr_2$; monokline (GLAWATSCH) Prismen (aus A.) mit $1H_2O$, F. 138—142°; ll. in A., CS_2 und Bzl., fast unl. in W. — Das NH_4-Salz entsteht mit alkoh. NH_3; das K- u. Na-Salz bilden haarförmige Nadeln, das Ag-Salz feine Nadeln, das Ba-Salz Täfelchen. — Jod gibt mit Desoxybenzoinoxycarbonsäure in KOH oder NaOH eine über das wl. K-Salz zu reinigende Verb.; Nadeln, sintert bei 139°, bei 147° völlig geschm.; in ammoniakalischer Lsg. entsteht durch Einw. von Jodstickstoff eine beim Stehen zersetzliche Verb. vom F. 48° und ein nach dem Lösen in alkoh. KOH u. Ausfällen mit alkoh. HCl aus W. umkrystallisierbarer, N-haltiger Körper, der sich bei 279° zers. (Monatshefte f. Chemie **28**. 281—95. 8/4. [7/2.*] Bielitz. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) BLOCH.

Franz Sachs u. Erich Berthold, *Zur Kenntnis der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure.* (III. Mitteilung.) (Vgl. S. 1129.) Da die Naphthochinonsulfosäure ein ausgezeichnetes Reagens auf primäre Amingruppen ist, haben die Vff. die Frage nach der Konstitution des *Auramins*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH\cdot HCl)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ oder $Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, mit Hilfe dieser S. untersucht. Die B. eines naphthochinonsulfosauren Salzes spricht für die erste Formel. Die Unters. ähnlicher basischer Farbstoffe mit primären Amingruppen führte teils zu Salzen, teils zu normalen Kondensationsprodd. — *1,2-Naphthochinon-4-sulfosaures Auramin*, $C_{17}H_{21}N_3\cdot C_{10}H_6O_5S$, erhalten aus Auramin u. naphthochinosulfosaurem K in wenig W.; blauschwarzschimmernde Nadeln aus A., F. 200°. — *Naphthochinonsulfosaures Brillantgrün*, $C_6H_5\cdot C[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]:C_6H_4:N(C_2H_5)_2, C_{10}H_6O_5S$. Rotviolette Krystalle aus Aceton, schm. bei 118—120°, fast unl. in k. W., ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Eg., wl. in Essigester. — *Naphthochinonsulfosaures Krystallviolett*, $C_{25}H_{30}N_3\cdot$

$C_{10}H_8O_5S$. Nadeln aus A. durch Ä., all. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf., Eg., weniger l. in W., fast unl. in Bzl., PAe., Ä. — Aus Chrysanilin in 50%ig. Essigsäure wird durch naphthochinonsulfosaures K. die *Verb.* $C_{39}H_{22}O_4N_3$ von nebenstehender Zus. erhalten; zinnoberrotes Pulver aus Nitrobenzol, färbt sich von 200° an dunkel und schmilzt nicht bis 200°, l. in Aceton + Methylalkohol, sonst wenig löslich. — Bei der Kondensation von Pararosanilin scheinen nur zwei der drei Amiogruppen mit Naphthochinonsulfosäure zu reagieren; das Reaktionsprodukt ist ein dunkelgrünes, swl. Pulver, das bis 360° nicht schmilzt. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 141—43. 1/5. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



Physiologische Chemie.

C. G. Eldredge und L. M. Liddle, *Die Frucht von Smilacina racemosa und bifolia.* Im alkoh. Extrakt des Fruchtfleisches der Beeren wurde *Weinsäure* und *Oxalsäure* gefunden, welche wahrscheinlich als saure K-Salze vorliegen, sowie *Tannin*; Calciumoxalat findet sich in geringer Menge in den Schalen. *Fruktose* u. vielleicht auch etwas *Glucose* sind die Zucker des Fleisches u. der Schalen, während die Kerne reine Fruktose enthalten. Das Fett der Kerne besteht aus *Olein* und *Palmitin*. Außerdem werden geringe Mengen Gummi isoliert. Die Früchte beider Spezies enthalten dieselben Stoffe. (Chem. News 95. 182—83. 19/4. [27/3.] Chem. Lab. CORNELL Coll.) FRANZ.

Julius Stoklasa, Adolf Ernest und Karl Chocenský, *Über die anaerobe Atmung der Samenpflanzen und über die Isolierung der Atmungsenzyme. III.* Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. S. 744 u. 1275) teilen Vff. die Resultate neuerer Verss. mit, aus denen sie folgern, daß in den Pflanzenzellen Atmungsenzyme vorhanden sind, welche eine Milchsäure- u. alkoholische Gärung hervorrufen. Die aufgefundenen Enzyme sind in vieler Beziehung der Zymase u. Lactacidase ähnlich. Vff. sind der Ansicht, daß die im Protoplasma sich abspielenden primären Prozesse durch die Enzyme Zymase (Milchsäurebildung) u. durch die Lactacidase (A. u. Kohlendioxydbildung) hervorgerufen werden. Vff. verwahren sich noch gegen Angriffe von BATELLI, MAZÉ u. PORTIER, die die Frage nach dem Vorhandensein der Atmungsenzyme im Pflanzen- u. Tierorganismus noch als eine offene ansehen u. die auf Grund der sehr eingehenden Verss. der Vff. konstatierte Zers. der Hexosen durch die glykolytischen Enzyme als das Ergebnis von Bakterienwrkg. hinstellen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 122—31. 23/4. [23/3.].) BRAHM.

L. v. Liebermann, *Über Hämagglutination und Hämatolyse.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Die Unterss., die namentlich das chemische Studium der im Titel genannten Prozesse bezweckten, ergaben zunächst, daß der Mechanismus der *Ricinagglutination* darin besteht, daß das Ricin die Stroma-Hämoglobinverb. zers., indem es sich mit dem Stroma verbindet — aus welcher Verb. es durch HCl wieder frei gemacht werden kann — und das Hämoglobin frei macht. Bei der Agglutination mit *kolloidaler Kieselsäure* u. mit dem sog. *neutralen Guajacsaponin* ist der Mechanismus der Rk. derselbe. — Die Unters. über die Wrkg. der hämatolytischen

Immunsera (Sera von Kaninchen, welche gegen Schweineblutkörperchen „immunisiert" wurden), führte hauptsächlich zu folgenden Ergebnissen. Das hämatolytische Immunserum enthält ein Agglutinin, und auch im Gefolge dieser Agglutination treten, wenn auch sehr schwach, die Erscheinungen der Hämatolyse auf. Es konnte gezeigt werden, daß der Mechanismus ein der Ricin-, bezw. Kieselsäurewrkg. ähnlicher ist: es bildet sich eine Verb. des Agglutinins, die durch $^1/_{100}$-n. HCl wieder zers. werden kann, so daß das Agglutinin wieder wirkungsfähig wird. Der Grad der Alkalinität der hämatolytischen Sera ist für ihre Wrkg. von wesentlichem Einfluß; durch Zusatz bestimmter Mengen Alkali gelingt es, das hämatolytische Serum genau so, wie durch Erhitzen auf 56° zu inaktivieren. Beim Inaktivieren eines hämatolytischen Immunserums, als auch eines Normalserums durch $^1/_2$stdg. Erhitzen auf 56° wird die wahre Alkalinität der Sera (ihr Gehalt an OH-Ionen) wesentlich — auf das Doppelte — gesteigert. Der Gehalt an titrierbarem Alkali bleibt hingegen unverändert. Aus den Beobachtungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ergibt es sich, daß man es bei den hämatolytischen Immunseris mit einer dritten Art hämatolytischer Wrkg. zu tun hat, die von der, die als Folgeerscheinung der Agglutination auftritt, wie von der, die ohne Agglutination auftritt, verschieden ist. — Weitere Verss. bezweckten die Isolierung der beiden bei der Hämatolyse zusammenwirkenden Körper, des Immunkörpers und des Komplementes. Der thermostabile Immunkörper dürfte nach den Unterss. des Vfs. eine S. oder ein Gemenge von SS. sein; das Komplement betreffend, zeigte es sich hingegen, daß die in den Blutseris normal u. in relativ beträchtlicher Menge vorkommenden Seifen wohl die Rolle dieses Agens spielen können. Gestützt wird diese Vorstellung durch Verss., bei denen Vf. die Erscheinungen, wie sie hämatolytische Sera zeigen, mit Ölsäure und Seifen künstlich nachgeahmt hat. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 4. 25—39. 27/4. [25/2.] Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Blum und E. Fuld, *Die Bestimmung des Fermentgehaltes im menschlichen Mageninhalt.* Bezugsquelle für Trockenmilch zur objektiven Best. des Fermentgehaltes ist The Ekenberg Milk Produkts Comp. Ltd. London E. C. Victoria Buildings 37, Queen Victoria Street. — Dieses Pulver wird mit neun Gewichtsteilen W. bis zur fast vollständigen Lsg. durchgerührt und kann ohne weiteres benutzt werden; im Eisschrank ist sie bis drei Tage haltbar. Bei der Ausführung der Prüfung werden in Röhrchen von 10 ccm Inhalt folgende Mengen in ccm (nach Potenzen von zehn bemessen) vom Mageninhalt eingefüllt: 0,10, 0,15, 0,21, 0,32, 0,46, 0,68, 1,0 vom unverdünnten Mageninhalt; 0,1, 0,15, 0,21, 0,32, 0,46, 0,68 von der zehnfachen Verdauung; 0,1, 0,15, 0,21, 0,32, 0,46, 0,68 von der hundertfachen Verdünnung. Das 20. Röhrchen bleibt mit 1,5 ccm gekochtem, reinem Saft. Die Proben, mit der Milchlsg. auf 5 oder 10 ccm gefüllt, werden in ein Wasserbad von Zimmerwärme (1,5°) gesetzt, worin sie 2 Stdn. verbleiben. Dann werden sie mit je einem Tropfen 20%ig. Cl_2Ca-Lsg. versetzt und in ein Wasserbad von 40° auf 5 Min. übertragen. Das Verhältnis Mageninhalt : Milchpulverlsg. in der schwächsten gerinnenden Mischung gibt direkt den Labwert des Mageninhaltes an und damit zugleich dessen Fermentgehalt im allgemeinen. Zum Schluß betonen noch Vff., daß Lab und Pepsin stets in gleichem Verhältnis secerniert werden und ersteres sich rascher und sicher nach dem beschriebenen Verf. bestimmen läßt, als wenn man sich der METTschen Methode für Pepsinbest. bedient. (Biochem. Ztschr. 4. 62—64. 27/4. [6/3.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Kgl. Pathol. Inst) RONA.

L. Preti, *Über die Wirkung der Salze auf das Gärvermögen der verschiedenen diastatischen Fermente.* Fermentlsgg. (5%ige Pankreatin-, Takadiastase-, Maltinlsg.),

Harn, sowie das Blutserum verlieren durch die Dialyse die reduzierende Wrkg. — Lange Dialyse macht die Analyse der Pankreatinlsg., des Harns und des Blutserums unwirksam. Zusatz von Kochsalz gibt der dialysierten Pankreatinlsg., dem Blutserum und dem Harn ihre amylolytische Wrkg. zurück. Die Takadiastase u. Maltinwrkg. bleibt bestehen, auch wenn die Lsgg. dieser Fermente dialysiert worden sind. (Biochem. Ztschr. **4.** 1—5. 27/4. [15/1.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. der K. Univ.) Rona.

A. Durig, *Kleine Mitteilungen zur biochemischen Versuchsmethodik.* 1. Vf. empfiehlt für die Analyse der Exspirationsluft das *Natriumhydrosulfit* (vgl. H. Franzen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 2069; C. **1906.** II. 357). Vf. verwendet eine Lsg. von 50 g $Na_2S_2O_4$ in 240 W. 30 g NaOH in Stangen 40 W. pro Pipette. Nach 40 Analysen ist die Lsg. zu wechseln. Die Natriumhydrosulfitmethode ist für physiologische Zwecke vollkommen verläßlich und ausreichend. Die vollständige Sicherheit, daß auch die erste Analyse, die mit der Lsg. gemacht wird, richtig ist, die absolute Unabhängigkeit der Absorption des O von der herrschenden Temperatur und von der Konzentration des Gemisches ohne die Unannehmlichkeiten der Phosphormethode sichern dem Hydrosulfitverf. eine bedeutende Überlegenheit gegenüber den bisher üblichen O-Absorptionsmethoden. — 2. Ventile für Respirationsversuche (cf. Original). — 3. Zur NH_3-Bestimmung nach Schlösing benutzte Vf. mit Vorteil Paraffinöl als Sperrflüssigkeit. — 4. Vf. beschreibt einen Laugenheber und Quecksilberpipette für die Kjeldahlbest. — 5. Beim Trocknen von Kot ist, wie Vf. zeigt, ein kleiner Vakuumtrockenschrank vollkommen hinreichend. Der Kot wurde auf lange, 1 cm tiefe Porzellanschalen gestrichen und der Raum des App. abwechselnd mit Kottassen und H_2SO_4-Schalen geschichtet, so daß eine H_2SO_4-Oberfläche von ca. 800 ccm entstand, der eine ebenso große Kotoberfläche entsprach. Die Trockentemperatur lag bei 50°. Nach 12-stdg. Trocknen war der Kot mahlbar. 1,32% des vorhandenen N geht dabei an die H_2SO_4. — 6. Vf. beschreibt zum Schluß eine billige Zündeinrichtung für die calorimetrische Bombe für Straßenstrom. (Biochem. Ztschr. **4.** 65—77. 27/4. [7/3.] Wien. Physiol. Inst. der Hochschule für Bodenkultur.) Rona.

Mineralogische und geologische Chemie.

Otto Ruff, *Über die färbende Substanz im roten Carnallit.* Durch mechanische, analytische u. krystallographische Unters. von rotgefärbtem Carnallit wurde festgestellt, daß die Rotfärbung in Übereinstimmung mit der seitherigen Annahme lediglich auf der Beimengung von wasserfreiem Eisenoxyd in Gestalt von Eisenglanz beruht. Carnallit zeigt bei 20° einen Dampfdruck von 3,8 mm, da derselbe nicht ausreicht, um das wasserfreie Eisenoxyd in ein Hydrat zu verwandeln, so darf geschlossen werden, daß bei 20° alle Eisenoxydhydrate einen Dampfdruck haben müssen, der größer ist als 3,8 mm. Andererseits sprechen die Bildungsverhältnisse des Brauneisensteins dafür, daß der Dampfdruck der Eisenoxydhydrate kleiner sein muß, als etwa dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt unserer Breiten entspricht, d. h. bei 20° kleiner als 12 mm. Die Dampfdrucke aller Eisenoxydhydrate sind also zwischen 3,8 u. 12 mm zu erwarten, womit allerdings die tatsächlich beobachteten geringen Dampfdrucke schwer in Einklang zu bringen sind. (Kali **1.** 80—85. 1/3. Danzig.) Etzold.

H. N. Stokes, *Versuche über die Einwirkung verschiedener Lösungen auf Pyrit und Markasit.* Die Verss. bilden einen Teil einer nicht vollendeten Unters. und

ergaben: *Pyrit* u. *Markasit* werden durch zirkulierende, alkal. Wässer unter Zurücklassung von Hämatit oder Ferrioxydhydraten zers., während der Schwefel in Form von Alkalisulfiden und als Thiosulfat entfernt wird. Die Alkalisulfide können an anderer Stelle mit Metallsalzen unter B. der betreffenden Metallsulfide reagieren; die Thiosulfate bleiben entweder unzers. oder können mit Cu- oder Ag-Verbb. die Sulfide dieser Metalle und Alkalisulfate bilden. Diese Umwandlung von Pyrit und Hämatit geht bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff vor sich; das V. von Ferrioxyden als Umwandlungsprodd. von Pyrit kann deshalb nicht als Beweis für die Einw. lufthaltigen W. oder anderer oxydierender Agenzien angesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 307—14. März. Washington, D. C. Bur. of Standards.)

ALEXANDER.

Wladimir Tschirwinski, *Über Podolit, ein neues Mineral.* Gelbliche Kryställchen in Hohlräumen von Phosphoritknollen aus dem Bezirk der Uschitza (Nebenfluß des Dnjestr) bestanden aus 90,49 $Ca_3(PO_4)_2$ und 9,51 $CaCO_3$. Es stellte sich heraus, daß die ganzen Knollen krystallinisch sind und nach der unten stehenden Analyse auf 100 umgerechnet, 89,32 $Ca_3(PO_4)_2$ u. 10,68 $CaCO_3$ enthalten, demnach ergibt sich die Formel $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$. Des Vfs. Bruder fand bei der Stadt Kursk amorphen Phosphorit von fast derselben Zus. Mit HCl braust das neue Mineral, ist analog dem Apatit zusammengesetzt, hat aber etwas stärkere Doppelbrechung als dieser. Es ist augenscheinlich hexagonal, hat D. 3,077 und weist optische Anomalien (Sektorenteilung und Sanduhrstruktur) auf. Außer den Krystallen finden sich auch Sphärolithen. Gefunden wurde der Podolit in den podolischen Phosphaten, die auf sekundärer Lagerstätte in glaukonitischen Sanden der Kreideformation eingeschlossen sind; entstanden ist er jedenfalls durch Einw. von CO_2-haltigem W. auf F-haltige Phosphorite. — In einem Nachsatz nimmt PETER TSCHIRWINSKI den Namen *Carbapatit* zurück, den er insofern nicht zu geben berechtigt gewesen sei, als er denselben auf eine falsch aufgefaßte Notiz SCHWANTKEs (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1905**. 641; C. **1905**. II. 1825) hin aufgestellt habe.

CaO	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CO_2
51,31	36,44	0,46	1,73	0,45	0,66	4,18

F	SiO_2	org. Subst.	Summe	ab O = F
0,26	4,87	0,56	100,92	0,08.

(Zentralblatt. f. Min. u. Geol. **1907**. 279—83. 1/5. Kiew.) HAZARD.

Armand Gautier und **Charles Moureu**, *Über das artesische Wasser des Parks von Ostende.* Das W. ist klar, von schwach grünlichgelber Farbe und etwas fadem Geschmack; D^{18}. 1,0025, spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 25° 0,00459, Gefrierpunkt 0,165°, Radioaktivität nahezu gleich Null. Die Rk. ist schwach alkal. Die chemische Unters. ergab pro l folgende Zus.:

NaCl	1,3011	$FeCO_3$	0,0011	Na_2HAsO_4	0,0000248
KCl	0,0392	$Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$	0,0885	$CaSO_4$	0,0150
LiCl	0,00048	Na_2HPO_4	0,000843	$MgSO_4$	0,0408
Na_2CO_3	0,8110	Na_2SO_4	0,4357	$Al_2(SO_4)_3$	0,0269
SiO_2	0,012.				

Außerdem fanden Vff. pro l 0,14 mg HNO_3, Spuren von HNO_2, 0,73 mg NH_3, organischen N entsprechend 0,40 mg NH_3, organische Substanz entsprechend 2,5 mg O. Aus der Gesamtmenge der gefundenen CO_2 berechnen sich die alkal. reagierenden Carbonate zu 0,446 g Na_2CO_3 und 0,578 g $NaHCO_3$. Im W. sind

pro 1 gel.: 17,95 ccm N, 1,79 ccm O, 0,388 ccm Argon, 0,0194 ccm Helium + Neon. Jod und Brom sind im W. ebenfalls zugegen. — Das W. von Ostende ist charakterisiert durch die Ggw. größerer Mengen von Borsäure bei nahezu völliger Abwesenheit von Kalk. — Die von GRIMBERT ausgeführte mikrobiologische Unters. ergab, daß das W. in bakteriologischer Beziehung als rein bezeichnet werden muß. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 321—26. 1/4.) DÜSTERBEHN.

S. W. J. Smith, *Die thermomagnetische Analyse von Meteoriten und künstlichen Nickel-Eisen-Legierungen.* Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist, zu zeigen, daß die Variation der magnetischen Eigenschaften mit der Temperatur dazu benutzt werden kann, die innere Struktur von Eisenlegierungen und ihre Veränderung mit der Temperatur aufzuklären. Daher wurde die Permeabilität zwischen 0° u. 100° untersucht. Unter der Annahme von festen Lsgg. ergab sich, daß der *Kamacit* in Meteoriten der nickelreichste eines Typus von Nickel-Eisen-Krystallen ist, und daß der *Tänit* ein Eutektikum von Kamacit u. einem Nickel-Eisen-Krystall anderen Typus' ist. Kamacit enthält 6—7% Ni, die andere Verb. etwa 40% Ni. Alle irreversiblen Änderungen der Legierungen lassen sich durch das Aufheben einer Art Übersättigung der festen Lsgg. erklären. Die natürlichen und die künstlichen Ni-Fe-Legierungen verhalten sich gegen Erwärmung durchaus gleichartig. Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sind in dem hier vorliegenden Auszuge nicht angegeben. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 132—33. 24/4. [14/2.*].) SACKUR.

Analytische Chemie.

Bertram Hopkinson, *Ein registrierendes Calorimeter für Explosionsversuche.* Die Wärmeabgabe seitens der Wände eines Explosionsgefäßes nach erfolgter Explosion ist bisher noch nicht genügend bekannt. Frühere Verss. basieren auf der Messung der Druckabnahme und haben die noch ungenügende Kenntnis der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen zur Voraussetzung. Zur Messung der Abkühlungsgeschwindigkeit umwickelt der Vf. die Wände eines Explosionsgefäßes mit einem Kupferband, dessen Widerstand bei der Abkühlung registriert werden kann. Das Cu-Band war $^1/_4$ Zoll breit und $^1/_{32}$ Zoll dick, sein Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur 0,14 Ohm. Die Widerstandsmessung erfolgte durch Ablesung der Potentialdifferenz an seinen Enden bei konstantem Strom mittels eines D'ARSONVALschen Galvanometers. Gleichzeitig mit der Widerstandsänderung des Cu-Bandes wurde während der Explosion der Druckverlauf registriert, dadurch, daß ein Eisenstempel einen Spiegel bewegte, der das Licht einer Bogenlampe auf eine rotierende photographische Platte warf. Zur Explosion diente eine Mischung von Leuchtgas u. Luft. Es ergab sich, daß der Wärmeverlust etwa $^1/_{50}$ Sek. nach der Entzündung beginnt. Die Wärmeabgabe ist zuerst sehr groß, beim Druckmaximum etwa 10 cal. pro Sek. und qcm (bei 1760°), 0,2 Sek. später ist er nur noch $3^1/_2$ cal., bei einer Temperatur von 1300°. Man könnte aus den erhaltenen Zahlen bereits die spezifische Wärme des Gasgemisches ausrechnen, doch scheint dies Verf. noch unsicher zu sein, weil man noch keinen Anhaltspunkt darüber hat, wann und ob die Verbrennung vollständig erfolgt ist. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 138—54. 24/4. [31/1.*].) SACKUR.

L. F. Hawley, *Mitteilungen über die Chemie des Thalliums. I.* Die von WILLM (Ann. Chim. et Phys. [4] **5**. 5) angegebene Methode zur *Best. von Thallium* durch Titration mit $KMnO_4$ bei Ggw. freier HCl ist sehr genau, wenn die Titrationen immer in genau der gleichen Weise ausgeführt werden. Zur Einstellung benutzt

Vf. Thallosulfat, das leicht krystallisiert und, da es bei Abwesenheit überschüssiger H_2SO_4 beim F. beständig ist, durch Schmelzen von eingeschlossener Mutterlauge befreit werden kann. Die Titrationen wurden in h. Lsg. ausgeführt, deren Volumen 60 ccm betrug, und die eine 4 ccm konz. HCl (D. 1,2) äquivalente Menge freier HCl enthielt. Unter diesen Bedingungen können bis zu 0,16 g Thallium scharf titriert werden. Der Thalliumfaktor (d. h. die durch 1 ccm $KMnO_4$-Lsg. oxydierten Gramme Tl) variiert mit der vorhandenen Menge Tl. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen bleibt der Thalliumfaktor nahezu konstant, wenn ca. 0,1 g Tl zugegen ist, während er bei Ggw. geringerer Mengen schnell fällt. Die Schwankungen des Thalliumfaktors sind besonders merkbar, wenn in der Kälte in stark verd. Lsg. titriert wird. Werden z. B. 0,0809 g Tl als Sulfat in 200 ccm W. gel., 10 ccm HCl (D. 1,2) zugefügt und in der Kälte titriert, so ist der Tl-Faktor = 0,003387, dagegen = 0,003311, wenn 0,0449 g Tl unter den gleichen Bedingungen titriert werden. Bei den Titrationen muß deshalb mehr als 0,1 g Tl zugegen sein, oder die Schwankungen des Tl-Faktors müssen berücksichtigt werden. Vf. ist mit Unterss. zur Ermittlung der Ursachen dieser Schwankungen beschäftigt.

Thalliumfulminat, $C_2O_2N_2Tl_2$, konnte nicht in analoger Weise wie Knallquecksilber durch Einw. von A. auf eine Lsg. von Tl in HNO_3 erhalten werden. Die dabei auftretende Rk. ist der Rk. bei der B. von Knallquecksilber ähnlich, doch als einziges Reaktionsprod. entsteht Thalliumnitrat. Dagegen wird Thalliumfulmiat gebildet, wenn Thalliumfeilspäne auf in W. suspendiertes Quecksilberfulminat einwirken. Hg scheidet sich aus, während Thalliumfulminat in Lsg. geht und durch Eindampfen der Lsg. im Vakuumexsiccator in Form sehr feiner, farbloser Nadeln erhalten werden kann. Beim Trocknen wird es schwach gelb, an der Luft sehr langsam braun und unexplosiv. Durch Schlag, bei Berührung mit konz. H_2SO_4 u. bei schnellem Erhitzen explodiert es heftig. Wird es allmählich bis auf 140° erhitzt u. einige Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten, so bräunt es sich u. wird unexplosiv, ohne an Gewicht zu verlieren. In W. ist es ll., die wss. Lsg. zers. sich schnell, wird braun und scheidet einen ziegelroten, nicht explosiven Nd. aus. — *Thalliumaluminat*, $Tl_4Al_2O_5 \cdot 7H_2O$, kann in analoger Weise dargestellt werden, wie die Aluminate anderer Metalle, die l. Hydroxyde bilden (vgl. Allen u. Rogers, Amer. Chem. Journ. **24**. 305; C. **1900**. II. 1058). Unl. in absol. A., wird durch W. langsam hydrolysiert, ist ll. in verd. SS. und kaustischen Alkalien. Die wss. Lsg. wird durch CO_2 unter B. von Tl_2CO_3 u. $Al(OH)_3$ zers. — Wird eine verd. Lsg. von Thallihydroxyd in überschüssiger Chromsäure sehr langsam mit KOH nahezu neutralisiert, so fällt als gelber, krystallinischer Nd. *Kaliumthallichromat*, $KTl(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Wl. in Kaliumdichromatlsg., ll. in verd. Mineralsäuren. Wird durch W. schnell hydrolysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 300—4. März. [Jan.] Cornell Univ.) Alexander.

N. Puschin, *Die quantitative Trennung des Zinns vom Mangan, Eisen und Chrom durch Elektrolyse.* Früher hatte Vf. mit Trechcinski (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 828; C. **1906**. I. 401) die quantitative Trennung des Sn von Ni u. Co beschrieben, die auf der Eigenschaft der letzteren Metalle, aus sauren oxalsauren Lsgg. nicht ausgeschieden zu werden, beruhte. Es war vorauszusehen, daß sich Fe, Mn u. Cr ähnlich verhalten werden. In der Tat hatte Vf. gefunden, daß Oxydul-oxalate des Fe u. Mn in saurer oxalsaurer Lsg. schwer l. sind u. aus solchen Lsgg. durch den elektrischen Strom nicht abgeschieden werden. Dementsprechend läßt sich Sn aus sauren oxalsauren Lsgg. seines Doppelsalzes mit Ammoniumoxalat, nach Classenscher Methode, quantitativ von den Oxydulverbb. des Fe und Mn trennen. Dies ist aber nicht der Fall mit den Oxydverbb. des Fe, da seine oxalsauren Doppelsalze mit dem Ammonium in saurer oxalsaurer Lsg. l. sind. Dasselbe gilt auch

für die Oxydverbb. des Mn. Unter bestimmten Versuchsbedingungen, nämlich bei Anwendung von Spannungen unter 3 Volt und nicht allzu großer Stomdichten (bei 3 Amp. pro qdm) läßt sich Sn vom Mn dennoch quantitativ trennen.

Am leichtesten geht die elektrolytische Trennung des Sn vom Cr, da das letztere aus saurer oxalsaurer Lsg. vom Strom garnicht ausgeschieden wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 153—54. 1/5. [2/4.] Petersburg. Elektrotechn. Inst.) v. ZAWIDZKI.

D. Holde, *Zur Verwendung alkoholischer Kali- oder Natronlauge bei Bestimmung der Verseifungszahl.* L. MASCHKE (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 9) hat die Frage aufgeworfen, ob zur Best. der VZ. von *Ölen* alkoh. KOH oder NaOH zu benutzen ist, worauf ULZER (Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. **14**. 58) zeigte, daß zwar K_2CO_3 löslicher in A. als Na_2CO_3 ist, daß aber diese Fehlerquelle bei Benutzung von sehr starkem A. u. bei Heranziehung eines Blankovers. ausgeglichen wird. Vf. hat nun im Verein mit MARCUSSON die Löslichkeit von K_2CO_3 in 50 ccm 94%ig. A. bei 16° zu 0,031 g u. in 50 ccm 90%ig. A. bei 17° zu 0,027 g bestimmt. Die entsprechenden Zahlen für Na_2CO_3 lauten 0,008, bezw. 0,019. Beim Schütteln des 90%ig. A. mit überschüssiger Pottasche wurde dem A. offenbar W. entzogen, woraus sich die größere Löslichkeit des Na_2CO_3 in verdünnterem A. erklärt. In 100 ccm $^1/_2$-n. alkoh. (94 Vol.-%) KOH lösten sich bei 16—18° 0,038 g K_2CO_3, bezw. 0,0105 g Na_2CO_3. Danach löst sich also bei Abwesenheit von Ätzalkali mehr Carbonat als bei Ggw. von Ätzalkali, und man wird daher, wie Vf. noch durch direkte vergleichende Bestst. der VZ. mit alkoh. $^1/_2$-n. KOH u. NaOH (beide Laugen mit den entsprechenden Carbonaten gesättigt) feststellen konnte, irgendwelche Unterschiede bei der Verwendung alkoh. KOH oder NaOH in der Praxis nicht bemerken können. Vf. kommt zu dem Schlußergebnis, daß, wenn man meist fl. und sich mit KOH stärker färbende Fette zu verseifen hat, wie z. B. in Gerbereilaboratorien, man wohl NaOH vorziehen wird, daß sich aber in allen anderen Fällen wohl zumeist alkoh. KOH empfehlen wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 105—7. Mai.) ROTH-Cöthen.

Herm. Thiele und **Hans Deckert**, *Beitrag zur Untersuchung der technischen Kohlensäure und über die Abhängigkeit des Druckes flüssiger Kohlensäure vom Reinheitsgrade.* Für die Beurteilung technischer CO_2 ist die Best. des Fremdgasgehaltes wichtig; hierunter wird im allgemeinen der in Kalilauge nicht absorbierbare Anteil verstanden. Für diese Bestst. sind die Verhältnisse einerseits günstig, insofern Kalilauge leicht große Mengen CO_2 absorbiert, andererseits sind aber in guter CO_2 die Fremdgasmengen so gering, daß bei Anwendung größerer Mengen Absorptions- oder Sperrflüssigkeit, abgesehen von Hg, die von dieser aufgenommenen oder abgegebenen Mengen von Fremdgasen ins Gewicht fallen.

Soll die Zus. der Fremdgase untersucht werden, so müssen relativ große Mengen davon zur Verfügung stehen, da sonst die gasanalytischen Verff. versagen; um sie zu beschaffen, kann man entweder sehr große Büretten anwenden oder besser nach WERDER (Chem.-Ztg. **30**. 1021; C. **1906**. II. 1663) kleinere Mengen der zu untersuchenden CO_2 wiederholt in kleineren Büretten abmessen u. ins Absorptionsgefäß schicken; ferner kann man aber auch die verbrauchte CO_2 wägen, sei es durch Zurückwägen der Bombe oder durch Wägung des Absorptionsgefäßes, und nur die Menge der Fremdgase messen. Vff. geben die Skizze des von ihnen hierfür benutzten Absorptionsapp. an, sowie eine Abbildung des LUNGEschen Gasvolumeters mit den von ihnen getroffenen Abänderungen.

Bei der Unters. kommt noch in Betracht, daß die Zus. des über der fl. CO_2 schwebenden Gases eine andere ist als die fl. CO_2 selbst besitzt. Um die Zus. des Gesamtinhaltes zu erfahren, kann man nach HOLSTE (Ztschr. f. d. ges. Kohlensäure-

industrie 1897. 461 nach WENTZKI Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 385; C. 1904. II. 1763) die fl. CO_2 in liegender u. die gasförmige CO_2 in stehender Bombe untersuchen u. hieraus unter Berücksichtigung des Raum- u. CO_2-Inhaltes der Bombe sowie des Druckes der CO_2 die Zus. des Gesamtinhaltes ableiten. Nach einem anderen Verf. wird nur das Gas bei stehender Bombe untersucht u. zwischen zwei einzelnen Unterss. immer ein Teil davon abgelassen. Die erforderliche Berechnung der Zus. des Gesamtinhaltes kann man durch graphische Darst. der Ergebnisse der einzelnen Unterss. umgehen u. findet eine Gewähr für die Zuverlässigkeit des Verf. in der theoretisch begründeten Tatsache, daß die Kurve sich asymptotisch der Nulllinie nähern muß, da der Fremdgasgehalt der CO_2 dauernd abnimmt. Z. B. betrug bei einer Gesamtfüllung von 9,72 kg CO_2 die Menge der Fremdgase bei voller Bombe 2,15 Vol.-% (u. zwar O_2 : 0,14; CO : 0,625; N_2, A : 1,39 Vol.-%) u. nach dem Ablassen von 5,5 kg CO_2 0,088 Vol.-% (u. zwar O_2 : 0,006; CO : 0,029; N_2, A : 0,053 Vol.-%).

Vff. besprechen dann noch die Aufstellung von Grenzwerten für den Gehalt an Fremdgasen, der nach WERDER 2%, nach WENTZKI unter 1%, für CO insbesondere höchstens 0,5% betragen soll, und pflichten dem letzteren bei. Haupterfordernis für eine Handels-CO_2 ist vollkommene Geruchlosigkeit.

Weitere Verss. der Vff. bezweckten die Best. des in den Bomben herrschenden Druckes und dessen Beziehung zum Fremdgasgehalte. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 737—43. 3/5. [November 1906] Dresden. Chem. Lab. Dr. H. THIELE.) RÜHLE.

L. Andrlík und **V. Staněk**, *Studien über die Bestimmung der Saccharose im Osmosewasser.* Vff. studierten die Frage, ob die CLERGETsche Methode auch zur Best. der Saccharose im Osmosewasser anwendbar ist. Vff. untersuchten die Änderung des optischen Drehungsvermögens der Asparagin- und Glutaminsäure unter steigender Zugabe von Bleiessig u. ferner von HCl. Die Änderungen der Polarisation von entfärbten Lsgg. von Melasse, Osmosewasser u. Melasselaugen von der Entzuckerung, einerseits bei steigendem Zusatz von Bleiessig, andererseits bei Zugabe verschiedener Mengen HCl wurden festgestellt. Die Best. der Saccharose durch die Inversionsmethode wurde nur dann für richtig gefunden, wenn dieselbe vor und nach der Inversion in Lsgg. von gleicher Acidität vorgenommen wird. Dadurch wurde der Einfluß der optisch aktiven Aminosäuren bei der Saccharosebest. aufgehoben. Vff. haben eine neue Methode zur Best. der Saccharose in Melasse- und Osmosewässern ausgearbeitet, welche in der Polarisation der nach HERLES geklärten Lsgg. nach Ansäuerung mit der nötigen Menge HCl u. Zugabe des Verzögerers der Polarisation (Betain oder Harnstoff) von uns nach der Inversion besteht. Vff. fanden nach dieser Methode bei Melasse- und Osmosewässern für die Saccharose um 0,9—2%, bezw. um 1,6—3,2% höhere Zahlen als nach der Methode von CLERGET, jedoch niedriger als mittels der gewichtsanalytischen Methode. Betreffs näherer Details sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 417—440. April. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) BRAHM.

W. Fahrion, *Beiträge zur Fettanalyse.* Fettsäuren erleiden beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Veränderungen, durch die Irrtümer bei ihrer Best. entstehen können. Gesättigte Fettsäuren sind hierbei beständiger als ungesättigte u. es nimmt bei letzteren die Reaktionsfähigkeit im allgemeinen mit der Anzahl der Doppelbindungen zu. Als erste Ursache für diese Veränderungen der ungesättigten Fettsäuren ist Autoxydation anzunehmen. Durch die Anlagerung von O an die Orte der Doppelbindungen steigt das Mol.-Gew. u. sinkt die Jodzahl; für letztere Erscheinung kommt als zweite Ursache auch Polymerisation in Frage, auf der nach GENTHE (S. 594) die Verdickung der Öle beim Erhitzen ohne Luftzutritt be-

ruht. Endlich ist drittens eine Wasserabspaltung aus den Autoxydationsprodd. anzunehmen, durch die ein Gewichtsverlust, Abnahme der Acidität, Steigen der VZ. u. B. von Neutralkörpern (wahrscheinlich Lactonen) bedingt wird.

Um diese chemischen Veränderungen der Fettsäuren durch Erhitzen bei ihrer quantitativen Best. möglichst zu vermeiden, empfiehlt Vf., das Trocknen der frisch abgeschiedenen Fettsäuren bei niedrigerer Temperatur, u. zwar in offenen Schalen auf dem Wasserbade, vorzunehmen, wobei die Temperatur höchstens auf 85—92° steigen dürfte; selbst hierbei findet eine chemische Veränderung der Fettsäuren statt, aber nicht in dem Maße wie beim Erhitzen im Trockenschrank auf über 100°. Ferner kann man die Fettsäuren, wie Vf. früher bereits (Chem.-Ztg. **30**. 267; C. **1906**. I. 1908) angegeben hat, sofort in ihre Natrium- oder Kaliumsalze überführen u. als solche trocknen u. wägen. Indem so die Carboxylgruppe geschützt wird, werden die Veränderungen der ungesättigten Fettsäuren beim Erhitzen ganz wesentlich eingeschränkt. Ferner empfiehlt es sich, das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren nicht aus der SZ., sondern aus der VZ. zu berechnen, das dann bei Fetten mit niedrigerer Jodzahl der Wahrheit nahe kommen dürfte, während es bei solchen mit hoher Jodzahl etwas zu niedrig ausfallen kann.

Die Verwendung des PAe. bei der Best. des Unverseifbaren ist gegenüber der Verwendung des Ä. insofern vorteilhafter, als PAe. viel weniger l. in wässerigem A. ist als Ä. u. die PAe.-Schicht neben dem Unverseifbaren nur Spuren von W. u. A. u. somit von Seife enthält u. von dieser leicht durch Ausschütteln mit wässerigem A. (50°/₀ig.), ohne sie zu dissoziieren, zu befreien ist. Daß Cholesterin und Phytosterin beträchtlich schwerer l. in PAe. als in Ä. sind, kann nach Vers. des Vf. kein Grund sein, der gegen die empfohlene Verwendung des PAe. spräche. (Chem.-Ztg. **31**. 434—36. 27/4.) Rühle.

Hugh Garner Bennett, *Die Aufstellung von Vorschriften für Hautpulver für die Gerbstoffanalyse.* (Forts. von Procter, Bennett, S. 997.) Unter den Eigenschaften des Hautpulvers selbst, die einen Einfluß auf das Absorptionsvermögen ausüben, sind die Struktur u. der ursprüngliche Säuregehalt hervorzuheben. Hierauf ist bei der Aufstellung einer neuen Untersuchungsmethode ebenfalls Rücksicht zu nehmen. Vf. empfiehlt nun aus praktischen Gründen die ausschließliche Anwendung eines faserigen Pulvers, obwohl die granulierten insofern besser sind, als sie weniger Nichtgerbstoffe absorbieren. Die Bedeutung des Gesamtsäuregehaltes ist bereits früher festgestellt worden; dasselbe gilt auch für die ursprünglich vorhandene S., welche durch Titration des Waschwassers (100 ccm) einer Hautpulvermenge, 6,5 g trockenen Pulvers entsprechend, mit $^1/_{10}$-n. Alkali bestimmt wird. Ein Hautpulver sollte einen Säuregehalt haben, der, nach diesem Verf. bestimmt, 5 ccm Alkaliverbrauch nicht übersteigt. Da ferner die Natur der S. von Einfluß ist, so wären auch hierüber Vereinbarungen zu treffen. Bei der Festlegung von Vorschriften wäre auf unchromiertes Hautpulver zurückzugehen, da es kaum möglich erscheint, trockenes chromiertes Hautpulver herzustellen, und ferner der Einfluß der Eigenschaften des Hautpulvers und des Chromierens auf das Absorptionsvermögen noch nicht bekannt sind. (Collegium **1907**. 149—55. 20/4. [22/3.] Leeds. Leather Ind. Lab. of the Univ.) Franz.

Gustav Mossler, *Über die Einwirkung von Brom auf ätherische Öle und die Bestimmung der im Gesamten umgesetzten und der zu Bromwasserstoff umgewandelten Brommenge.* Trotz der bisher gemachten ungünstigen Erfahrungen, die Aufnahmefähigkeit ätherischer Öle für Halogene, besonders Brom, bei ihrer Prüfung zu berücksichtigen, hält Vf. es nicht für aussichtslos, daß bei geeigneter Durchführung derartiger Verss. dennoch stimmende und brauchbare Werte zu erhalten sind, die

für die Beurteilung äth. Öle dieselbe Wichtigkeit gewinnen könnten, wie sie für die fetten Öle die Jodzahl erlangt hat. Dazu sollte dann aber nach Meinung des Vfs. noch eine Konstante treten, nämlich die Best., wieviel von dem in Wirksamkeit getretenen Brom in Form von HBr auftritt.

Die Hauptursache für die wenig befriedigende Übereinstimmung bei den einzelnen Verss. hat Vf. darin gefunden, daß man bisher den Überschuß des angewandten Broms nach Zusatz von KJ mit Na-Thiosulfatlsg. zurückgemessen hat; dabei ist eine scharfe Endrk. nicht zu erkennen. Befriedigende Resultate werden aber erhalten, wenn man zur Titration des überschüssigen Broms eine salzsaure Lsg. von $SnCl_2$ verwendet, deren Titer gegen $n/_{10}$-Jodlsg. gestellt ist; dabei ist vorhergehende Umsetzung mit KJ überflüssig, denn das freie Brom läßt sich mit $SnCl_2$-Lsg. direkt scharf titrieren, wenn man gegen Ende der Rk., das sich durch zunehmende Entfärbung bemerkbar macht, etwas Stärkekleister u. 2—3 Tropfen KJ-Lsg. zusetzt. Bei gewissen Ölen läßt sich allerdings auch bei diesem Verf. ein scharfer Endpunkt nicht erkennen, aber man erhält sehr gut stimmende Werte auch in diesem Falle, wenn man einen Überschuß von $SnCl_2$-Lsg. verwendet und nach kräftigem und anhaltendem Schütteln $n/_{10}$-Jodlsg. zurückmißt. Weiterhin hat Vf. ermittelt, daß bei weitaus den meisten äth. Ölen nach 6stündiger Einw. des Broms konstante Werte erhalten werden, daß zu ihrer Erlangung die Menge des Br-Überschusses mindestens soviel betragen muß, wie Br im gesamten umgesetzt wird, und daß schließlich das Vol. des Lösungsmittels, in dem die Rk. vor sich geht, gleichfalls von Einfluß ist, insofern als bei zu starker Konzentration die umgesetzte Menge Br größer wird, dabei aber Schwankungen unterliegt. Völlig übereinstimmende Werte werden erzielt, wenn auf ungefähr 0,25 g Öl und 1,5 g Br etwa 20 ccm CCl_4 verwendet werden, wobei geringfügige Änderungen keinen Einfluß ausüben. Zur Best. der *Bromzahl äth. Öle* — als solche bezeichnet Vf. die von einem äth. Öl verbrauchte, in Prozenten ausgedrückte Menge Brom — gibt Vf. dementsprechend folgende Vorschrift: In eine ungefähr 300 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche wägt man 0,2—0,3 g Öl ein, übergießt diese mit 20 ccm CCl_4 u. fügt genau 50 ccm KBr-$KBrO_3$-Lsg. (37 g KBr u. 10 g $KBrO_3$ im Liter enthaltend), entsprechend 1,43 g Br hinzu; ohne umzuschütteln gibt man dann 20—25 ccm verd. H_2SO_4 hinzu, verschließt die Flasche mit dem mit etwas Hartparaffin eingeriebenen Stopfen, schüttelt einige Zeit kräftig um und läßt nun — zweckmäßig in einem dunklen Raum — 6 Stunden lang stehen. Gleichzeitig setzt man eine blinde Probe an zur Ermittlung der Menge des ausgeschiedenen Broms; zu ihr fügt man nach der angegebenen Zeit so viel Zinnchlorürlsg. (durch verd. von etwa 25 ccm der offizinellen BETTENDORFschen Lsg. mit 100 ccm konz. HCl und W. zu 1 l oder durch Lösen von 42 g $SnCl_2$ in 100 ccm konz. HCl und Verd. auf 1 l dargestellt), bis nach wiederholtem, kräftigem Durchschütteln völlige Entfärbung eingetreten ist; nach Zugabe von etwas Stärkelsg. titriert man dann mit $n/_{10}$-Jodlsg. bis zu eintretender Blaufärbung. Der Versuchsprobe setzt man dann die gleiche Menge $SnCl_2$-Lsg. wie der blinden Probe zu und titriert nach völliger Entfärbung und Absetzen unter Zusatz von Stärkekleister mit $n/_{10}$-Jodlsg. zurück. Die Differenz zwischen der Anzahl der bei der blinden Probe und der beim Vers. verbrauchten ccm $n/_{10}$-Jodlsg. wird multipliziert mit 0,008 und das Prod. durch die angewandte Ölmenge dividiert; die erhaltene Zahl, mit 100 multipliziert, ist die Bromzahl des betreffenden Öles.

An 21 äth. Ölen des Handels, bezw. aus äth. Ölen isolierten Körpern hat Vf. nach dem angegebenen Verf. die Bromzahl bei verschiedener Einwirkungsdauer bestimmt und gefunden, daß die Genauigkeit der Bromzahl nicht hinter derjenigen zurücksteht, die man bei fetten Ölen von der Jodzahl fordert. Bei einigen wenigen äth. Ölen dürfte es sich jedoch als notwendig erweisen, die Einwirkungsdauer durch

Übereinkommen festzusetzen. Vf. hat auch versucht, für einzelne Öle Grenzzahlen aufzustellen, wobei natürlich die Reinheit der Öle durch die bekannten Methoden kontrolliert wurde.

Zur Ermittlung der bei der Einw. des Broms entstehenden Menge HBr verwendet Vf. wiederum $KBrO_3$, das mit dem in der schwefelsauren Reaktionsflüssigkeit vorhandenen HBr freies Brom liefert; dieses wird durch Ausschütteln entfernt, und der Überschuß des $KBrO_3$ wird nach Zusatz von KJ und Stärkekleister mit $n/_{10}$-Na-Thiosulfatlsg. bestimmt. Natürlich muß auch in diesem Falle ein blinder Vers. nebenher gemacht werden. Man verfährt bei dieser Best. so wie bei der Best. der Bromzahl, nur daß man genau 25 ccm verd. H_2SO_4 verwendet; nach der angegebenen Einwirkungsdauer setzt man zur blinden, sowie zur Versuchsprobe je 50 ccm einer Lsg. von 3 g $KBrO_3$ in 1 l H_2O, schüttelt kräftig durch und läßt absitzen. Beide Proben werden darauf durch trockne Filter, auf dem die CCl_4-Schicht zurückbleibt, in einen Scheidetrichter filtriert, in dem sie dreimal mit je 10 ccm CCl_4 oder $CHCl_3$ ausgeschüttelt werden. Nun filtriert man abermals beide Proben durch trockne Filter, mißt vom Filtrate je 100 ccm ab, gibt ihnen je 1 g KJ zu und titriert nach einiger Zeit unter Zusatz von Stärkekleister mit $n/_{10}$-Thiosulfatlsg. Die Differenz zwischen der Anzahl der bei der blinden und bei der Versuchsprobe verbrauchten ccm $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlsg. gibt, mit 0,01 multipliziert, die Gewichtsmenge Brom an, die von der eingewogenen Menge Öl in HBr verwandelt wurde; drückt man diese Menge in Prozenten des eingewogenen Öles aus, so erhält man eine Kennzahl, die man als Bromwasserstoffzahl bezeichnen könnte. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 223—25. 13/4. 235—36. 20/4. 251—53. 27/4. Wien. Chem.-pharm. Lab. des allgem. österr. Apoth.-Ver.) HELLE.

Technische Chemie.

Georg Lunge, *Probleme der angewandten Chemie.* Nach einem historischen Rückblick über die durch Zusammenwirken von Technik u. Wissenschaft geförderte Entw. der chemischen Industrie erörtert Vf. einige neuere Probleme, wie die Gewinnung von NH_3 u. HNO_3 aus dem N der Luft, die technische Darst. des Indigos, die Bedeutung von Kohle u. den wachsenden Einfluß der Elektrizität, womit eine Betrachtung der durch natürliche Verhältnisse in den Industriestaaten gegebenen Entwicklungsmöglichkeiten der chemischen Industrie verbunden ist. (Chem. News **95**. 151—53. 28/3. 159—62. 5/4. 172—75. 12/4. [15/3.*] Vortrag in d. Royal Instit. London.) FRANZ.

Wernicke und **Weldert**, *Untersuchungen über das von Wernicke angegebene Verfahren der gegenseitigen Enteisenung und Entbräunung von eisenhaltigen und durch Huminstoffe braungefärbten Grundwässern.* WERNICKE hat in Gemeinschaft mit MERTENS gefunden, daß beim Vermischen des oberflächlichen, stark eisenhaltigen Grundwassers mit dem die Huminstoffe führenden braunen Tiefengrundwasser Posens in verschiedenen Mengenverhältnissen sich eine Trübung einstellt, die bald in B. von Körnchen u. Flöckchen übergeht, u. die letztere schließlich zu Boden sinken, wobei das braune W. völlig entfärbt wird. Aus dem Studium dieser Erscheinung ergaben sich folgende Resultate. Die Rk., welche bei der Mischung des eisenhaltigen, oberflächlichen Posener Grundwassers mit dem in der Stadt Posen selbst u. in einigen seiner Vororte erbohrten braungefärbten Tiefengrundwasser eintritt, ist eine Wechselfällung zweier Kolloide. An Orten, welche wie Posen ein durch Auslaugungen von Erdschichten, die reich an Überresten organischen Lebens sind, gefärbtes neben einem einigermaßen eisenhaltigen Grundwasser besitzen, kann keine schnellere u.

hygienisch einwandfreiere Methode zur Entfärbung u. gleichzeitigen Enteisenung des W. angewendet werden, als die erwähnte durch Mischen der beiden WW. unter Luftzutritt u. nachfolgende Entfernung des W. durch Filtration. Eine dem braunen Tiefengrundwasser in seinen wesentlichen Eigenschaften entsprechende künstliche Lsg. kann durch Auslaugung von Braunkohle mit schwach NH_3-haltigem dest. W. hergestellt werden. Nach Entfernung des trotz des NH_3-Gehaltes des zur Extraktion verwendeten dest. W. in Lsg. gegangenen Eisens werden alle wesentlichen Rkk., welche als typisch für das in Posen vorhandene braune Tiefengrundwasser genannt sind, erhalten. Das gleiche Verhalten zeigen manche Torfauszüge, jedoch bei weitem nicht alle. Die Herkunft des Torfes spielt vielleicht die ausschlaggebende Rolle.

Die *Entfernung von Mangansalzen aus WW.*, welche außer Mn noch Fe, entweder als Ferrosalz oder in kolloidaler Form gel., enthalten, ist bei der Einhaltung gewisser, durch den Vers. zu ermittelnder Mischungsverhältnisse, bei Verwendung sowohl des braunen Posener Tiefengrundwassers, als auch eines künstlich, entsprechend hergestellten Auszuges aus Braunkohle möglich (vgl. auch LÜHRIG u. BLASKY, S. 1466). (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 176 bis 202. Hygien. Inst. Posen u. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbes. Berlin. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

J. H. Vogel, *Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Abwasser.* II. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 748; C. **1906**. I. 1853.) Die vorliegende Abhandlung enthält eine Reihe von Beobachtungen, bezw. Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Abwasserfrage. Vf. bespricht einige Vorkommnisse über angebliche *Vorfluterverunreinigungen durch Abwasser aus Papier- und Pappenfabriken*, ferner über die *Ablaugen und Abwasser der Sulfitzellstoffabrikation*, wobei die Arbeiten von HOFER, SCHREIB (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1307; C. **1906**. II. 637), ein Vortrag von MARSSON u. a. erwähnt (Bericht über die Sitzung des Ver. Dtsch. Zellstoffabrikanten 1906) und die genannten Abwässer als sehr unschuldige Abgänge beurteilt werden. Den Zusatz von $CuSO_4$ zur Abtötung von Pilzen, den BEHREND empfiehlt, kann MARSSON nur unter besonderen Bedingungen als geeignet gelten lassen. Diese Frage ist überhaupt nach Vf. noch nicht spruchreif. — In dritter Linie werden die *Ablaugen der Natronzellstoffabrikation* besprochen. Vf. stellt an biologisch geklärtes Abwasser dieser Art folgende Anforderungen: 85% der suspendierten Stoffe sollen aus dem mechanisch schon vorgereinigten Abwasser beseitigt werden. Das gereinigte Abwasser, wie es den Oxydationskörper verläßt, soll keinen stärkeren Farbenton aufweisen, als ihn 1 Tl. ungereinigtes Abwasser, wie es der Anlage zuströmt, mit 2 Tln. klaren W. besitzt. Es sollen mindestens 50% der gel. organischen fäulnisfähigen Stoffe (Oxydierbarkeit) beseitigt werden. Die Reinigungsanlage besteht aus 3 Faulräumen von zusammen 1740 cbm Fassungsvermögen und einem Koksturm mit kontinuierlichem Betriebe; derselbe soll 864 cbm fassen, so daß — eine tägliche Verarbeitung von 576 cbm Ablauge vorausgesetzt — auf 1 cbm der letzteren 1,5 cbm Koksmasse kommen.

Im Schlußkapitel: „Selbstreinigung der öffentlichen Gewässer" werden Arbeiten von MARSSON (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **4**. 125), LAUTERBORN (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 630; C. **1905**. II. 630) und MARSSON, SPITTA und THUMM (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **5**. 60; C. **1905**. I. 1194) referiert. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 786—93. 10/7. [11/3.] Berlin.) PROSKAUER.

K. Dost, *Die Volumenbestimmung der ungelösten Abwasserbestandteile und ihr Wert für die Beurteilung der Wirkung von Abwasserreinigungsanlagen.* Vf. emp-

fiehlt zur Kontrolle mechanisch wirkender Abwasserreinigungsanlagen die volumetrische Best. der ungel. Bestandteile. Von allen hierfür empfohlenen Verff. empfiehlt er das Zentrifugieren des Abwassers in Röhrchen, die aus einem zylindrischen Glasgefäß (Durchmesser 3,4 cm) bestehen. Dieses verjüngt sich nach unten allmählich in ein kalibriertes, enges Röhrchen (Durchmesser 3 mm), welches letztere dicht über seinem unteren Rand durch einen Glashahn verschlossen ist; hier beginnt die Kalibrierung. Die Bohrung des Hahnes hat einen größeren Durchmesser, als der darüber, einen kleineren als der darunter befindliche Teil des engen Röhrchens, um möglichst verlustloses Hindurchtreten des ausgeschleuderten Schlammes zu ermöglichen. Das ganze Gefäß besitzt einen Inhalt von 50 ccm, wobei jedoch zur Vermeidung jeglichen Verlustes beim Zentrifugieren der Teilstrich 50 ccm mindestens 1 cm unterhalb des Gefäßrandes sich befinden muß. Die 50 Teilstriche des engen Röhrchens sind etwa $^3/_4$ mm voneinander entfernt, so daß das Vol. zwischen je 2 sich folgenden $^1/_{100}$ ccm beträgt. An dem unterhalb des Glashahnes befindlichen möglichst kurzen Teil des Glasrohres kann mittels Glasschliffs ein kleines Gefäß angesetzt werden, in das man die Schlammstoffe hineinzentrifugieren kann, wodurch man in der Lage ist, die Schlammenge zu wägen, ihren Wassergehalt (nach dem Trocknen bei 100°) festzustellen und womöglich auch noch den Glühverlust zu ermitteln. — Man zentrifugiert bei geschlossenem Hahn 50 ccm Abwasser, liest das Vol. der abgeschleuderten Schlammstoffe ab, setzt nach dem Abhebern des W. das gewogene kleine Gefäß unter den Hahn an, öffnet diesen und schleudert von neuem so lange, bis sich alle Schlammstoffe im Ansatzgefäße befinden. Ein 3 Minuten langes Zentrifugieren genügt. (Die Umdrehungsgeschwindigkeiten sind nicht angegeben.)

Der durch Zentrifugieren erhaltene Schlamm besitzt, wie direkte Bestst. erwiesen, einen geringeren Wassergehalt, als der in der Praxis gewöhnlich anfallende, der bekanntlich ca. 98°/$_0$ W. enthält. Um also vergleichbare Zahlen für die Volumina dieser beiden Schlammengen zu bekommen, müssen die mit Hilfe des Zentrifugenröhrchens ermittelten auf den höheren Wassergehalt umgerechnet werden. Eine Komplizierung des Verf. tritt dadurch aber nicht ein, da bei gleicher Dauer des Zentrifugierens und sonstigen gleichen Bedingungen der Wassergehalt des aus Abwasser von demselben Charakter ausgeschleuderten Schlammes nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Aus diesem Grunde können die aus demselben Abwasser so erhaltenen Volumina der Schlammstoffe einem direkten Vergleiche unterzogen werden.

Die Vorteile des beschriebenen Verf. sind zusammengefaßt folgende: 1. Es ist leicht in wenigen Minuten ausführbar. — 2. Es ermittelt in dem Zufluß direkt das Vol. der Schlammstoffe in dem Zustande, in dem sie anfallen, und nicht wie bei den bisher üblichen Methoden nur das Gewicht der bei 100° getrockneten ungel. Bestandteile. — 3. Es umgeht die gewöhnlich schwierig zu erfüllende Forderung, korrespondierende Proben aus Zu- und Abfluß zu erlangen. Die bisher übliche Unters. von Mischproben gibt nur ein verschwommenes Bild der wirklichen Verhältnisse, weil Schwankungen in der Zus. des Abwassers nicht festgestellt werden können. — 4. Gegenüber der bisher zur Prüfung der Wrkg. mechanischer Kläranlagen als beste empfohlene Methode der Ermittlung der in dem Becken etc. abgesetzten Schlammenge bietet das volumetr. Verf. den Vorteil, daß man sich ständig über die Menge der sich abscheidenden Stoffe unterrichten kann. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 8. 203—17.) PROSKAUER.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Entwicklungsgeschichte der Ammoniaksodaindustrie.* Eingehende Schilderung des *Systems Pollacsek* u. seines Mißerfolges. Einzelheiten siehe Original. (Chem. Ind. **30**. 146—152. 1/4. 174—90. 15/4.) BLOCH.

B. Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über Fortschritte im 2. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 534—38. 1/12. 557—60. 15/12. 1906. Darmstadt.) BLOCH.

Hans Hofmann, *Pergamyn.* Unters. der Frage, ob die B. von Zellstoffschleim ein rein mechanischer Vorgang ist, oder ob der Zellstoff sich auch chemisch (durch Wasseraufnahme) verändert. Die Ergebnisse sind folgende: Die Isollerung eines vom Zellstoff verschiedenen „*Zellstoffschleims*" gelang nicht. Der Gummi spielt bei der Pergamynbereitung keine wesentliche Rolle. Sulfitstoff und Pergamynstoff enthalten etwa gleichviel in W. l. Substanzen; aus beiden läßt sich derselbe Zucker (*Xylose*) gewinnen. Im Pergamyn ist weniger Pentosan und Methylpentosan als im Sulfitstoff. Hydratisierung des Zellstoffs findet im Holländer nicht statt. Zellstoffschleim ist in feine Fibrillen zerschlagener Zellstoff, der dem im W. schwebenden Papierstoff gallertartige Beschaffenheit erteilt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 746—49. 3/5. 1907. [22/11. 1906.*] Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preßhefefabrikation.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 1. Semester 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 39—46. 1/2. Charlottenburg.) BLOCH.

Jos. Klaudy, *Die Mineralöle und verwandte Produkte.* Bericht über Fortschritte im 1. Semester 1906. (Chem. Ztschr. **6**. 70—73. 15/2. 85—90. 1/3.) BLOCH.

Patente.

Kl. 22a. Nr. 181987 vom 9/11. 1901. [19/2. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Indophenole*, bezw. deren Leukoverbb. bereits in siedender alkoholischer Lösung leicht und glatt durch Einw. von Schwefel und Schwefelalkali in Schwefelfarbstoffe übergeführt werden. Besonders geeignet ist das Verf. daher bei Anwendung solcher Indophenole, welche in W. wl., in sd. A. dagegen ll. sind. Bei Ausführung des Verf. hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Schwefel und Schwefelnatrium in solchen Mengenverhältnissen anzuwenden, wie sie zur B. von *Natriumpentasulfid* erforderlich sind. Beim Erhitzen von Indophenolen mit Natriumtetrasulfid in alkoh. Lsg. unter Druck auf 135—170° (brit. Pat. 5385/1900) werden so kräftig indigoblau färbende Farbstoffe wie nach vorliegendem Verf. nicht erhalten.

Kl. 22f. Nr. 180718 vom 14/8. 1904. [25/1. 1907].

Jaques Giband und Oluf Bang, Hennebont (Morbihan, Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von Schwefelzinkfarben.* Zur Herst. von *Schwefelzinkfarben*, die eine im Vergleich zu ihrem Gehalt an Schwefelzink große Deckkraft besitzen, wird *Schwefelzink* oder *Lithopon* auf fertig gebildetem *Calciumcarbonat* oder *Calciumsulfat* oder *Magnesiumoxyd* oder *Magnesiumcarbonat* niedergeschlagen.

Kl. 22f. Nr. 182050 vom 15/7. 1903. [14/3. 1907].

Miranda Malzac, Paris, *Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben.* Zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben werden die Zinkerze mit der entsprechenden Menge gebrannten *Kalkes* erst fein vermahlen und dann durch eine wss. *ammo-*

niakalische Lsg. im Überschuß ausgezogen, worauf die wss. Auszüge erhitzt und die resultierenden Ndd. isoliert werden.

Kl. 22f. Nr. 182082 vom 26/7. 1905. [5/3. 1907].

Henry Noel Potter, New-York (V. St. A.), *Herstellung von Mal- und Anstrichfarben.* Wird *Siliciumdioxyd*, wie z. B. *Quarz* oder *Sand*, mit Reduktionssubstanzen, wie z. B. Kohle, Silicium, Siliciumcarbid, in einem elektrischen Ofen bei hoher Temperatur und vermindertem Druck erhitzt, so bildet sich ein brauner, dichter Rauch, welcher sich in Form von außerordentlich fein zerteiltem Pulver an den kälteren Wandungen des Ofens niederschlägt. Dieses feine braune Pulver wurde als *Siliciummonoxyd* erkannt, welchem ein kleiner Prozentsatz amorphes Siliumdioxyd u. amorphes *Siliciumcarbid* beigemischt sein mag. Dieses Siliciummonoxyd in feinst verteiltem Zustande ist ein vorzüglicher *Grundstoff für Anstrichfarben* u. kann in Leinöl oder anderen Bindemitteln, für sich allein oder mit anderen Pigmenten gemischt, mit Vorteil verwendet werden. Mit trocknendem Öl angerieben, erzeugt es auf einer nichtaufsaugenden Fläche, wie z. B. Metall, getränktem Holz etc., eine nach dem Trocknen glänzende, emailleähnliche Fläche. Der gleiche Glanz bildet sich auf porösen Flächen, wie geschnittenem Holz, Ziegeln etc., gewöhnlich beim zweiten Anstrich, während der erste Anstrich zum Füllen der Poren dient. Der Monoxydfarbe kann durch farbige Zusätze eine andere Färbung gegeben werden.

Kl. 22f. Nr. 182221 vom 17/9. 1905. [13/3. 1907].

Peter Fireman, Braddock Heights (V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von schwarzem Eisenoxyduloxyd.* Ein als *Ersatz* des *Lampenschwarz* oder *Ruß* für *Druckerschwärze* verwendbares *schwarzes, magnetisches Eisenoxyduloxyd* wird durch Fällung einer Ferrosalzlsg. mit Alkali oder Alkalicarbonat und nachträgliche Oxydation des gefällten Eisenoxyduls durch Einleiten von Luft erhalten; dabei darf die Oxydation nur soweit getrieben werden, daß das Verhältnis von *Oxyduleisen* zu *Oxydeisen* innerhalb der Grenzen 1 : 0,8 bis 1 : 1 liegt, worauf der Nd. abfiltriert, gewaschen und schließlich an der Luft bei niedriger Temperatur, oder unter Luftabschluß, oder im Vakuum getrocknet wird.

Bibliographie.

Namias, R., Theoretisch-praktisches Handbuch der Photographischen Chemie. Nach der 3. italienischen Auflage übersetzt von **A. Valerio** und **C. Stürenburg**. Band I: Photographische Negativprozesse und orthochromatische Photographie. Halle 1907. 8. VIII und 406 SS. Mark 8.

Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 5., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I: Anorganische Chemie. Abteilung 2: Metalle. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. IX—XXVIII und 529—1228 mit 1 farbigen Spektraltafel und 37 Figuren. Mark 11.

Band I, jetzt vollständig, 1256 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. 177 Fig. Mark 21.

v. Schwartz, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung u. Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen. 2. Auflage. Konstanz 1907. gr. 8. ca. 450 SS. Mark 9.

Schlufs der Redaktion: den 3. Juni 1907.

Namenregister.

Akt-Ges. für Anilin-Fabrikation 1763.
Andrlik, L. 1757.
Apitzsch, H. 1748.
Bang, O. 1763.
Bennett, H. G. 1758.
Bennigson, F. 1730.
of Berkeley 1719.
Berthold, E. 1749.
Blum, L. 1751.
Bogojawlenski, A. 1719. 1738. 1741.
Bogoljubow, P. 1738.
Bohrmann, L. 1733.
Bruninghaus, L. 1722.
Bugge, G. 1740.
Charitschkow, K. 1730. 1738.
Chocenský, K. 1750.
Deckert, H. 1756.
Diels, O. 1731. 1732.
Dobrosserdow, D. 1723.
Doht, W. 1736.
Dost, K. 1761.
Durig, A. 1752.
Eldredge, C. G. 1750.
Elster, J. 1724.
Ernest, A. 1750.
Fahrion, W. 1757.
Fireman, P. 1764.
Friedrich, K. 1729. 1730.
Fröhlich, E. 1739.
Fuld, E. 1751.
Garnier, C. 1723.
Gautier, A. 1753.
Geitel, H. 1724.
Giband, J. 1763.
Glassner, F. 1749.
Guyot, J. 1720.
Hawley, L. F. 1754.
Heinzelmann, G. 1763.
Hofmann, H. 1763.
Hofmann, K. A. 1740.
Holde, D. 1756.
Hopkinson, B. 1754.
Horton, F. 1722.
Houben, J. 1736.
Ipatiew, W. 1720. 1721.
Jurisch, K. W. 1762.
Karl, A. 1723.
Klages, A. 1742.
Klaudy, J. 1763.
Kleine, A. 1717.
de Kowalski, J. 1723.
Kunckell, F. 1742.
Kurnakow, N. 1727.
Kurssanow, N. 1744.
Leroux, A. 1729.
Liddle, L. M. 1750.
von Liebermann, L. 1750.
Lunge, G. 1760.
Lunt, J. 1723.
Malzac, M. 1763.
Menschutkin, B. 1733. 1736. 1742.
Morosow, N. 1718.
Mossler, G. 1758.
Moureu, Ch. 1753.
Neumann, B. 1763.
Nordmeyer, P. 1718.
Petrenko-Kritschenko, P. 1737.
Pohl, H. 1736.
Potter, H. N. 1764.
Preti, L. 1751.
Puschin, N. 1724. 1755.
Reinganum, M. 1717.
Richter, O. 1742.
Ruff, O. 1752.
Sachs, F. 1749.
Schaum, K. 1720.
Schulze, H. 1736.
Shemtschushny, S. 1727.
Smith, S. W. J. 1754.
Southerden, F. 1717.
Speranski, N. 1746.
Ssacharow, N. 1719.
Staněk, V. 1757.
Steinkopf, W. 1733. 1735.
Stern, M. 1731. 1732.
Stokes, H. N. 1752.
Stoklasa, J. 1750.
Thiele, H. 1756.
Tschirwinski, W. 1753.
Villard, P. 1720.
Vogel, J. H. 1761.
Wallach, O. 1746.
Wedekind, E. 1739.
Weldert 1760.
Wernicke 1760.
Wienhaus, H. 1747. 1748.
Winogradow, N. 1738. 1741.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

3. Juni 1907.

8m. F. 22174. **Thioindigweißlösung**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/8. 1906.

12d. L. 23695. **Filter zum Abfiltrieren hellfarbiger und lichtempfindlicher Niederschläge.** Lemberger chemische Fabrik „Tlen“, G. m. b. H., Lemberg. 2/1. 1907.

12o. B. 42980. **Celluloese**, Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der —; Zus. z. Anm B. 42826. J. P. Bemberg, A.-G., Barmen-Rittershausen. 25/4. 1906.

12o. E. 12021. **Oxalate**, Verfahren zur Herstellung von — aus den entsprechenden Formiaten durch Erhitzen unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes. Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld. 13/10. 1906.

12o. R. 21957. **Campher**, Verfahren zur Darstellung von — durch Oxydation von Isoborneol. Dr. Albert Weil, Görlitz. 29/11. 1905.

12p. C. 14713. **Iminobarbitursäuren**, Verfahren, um die Iminogruppen in — und deren Abkömmlingen durch Sauerstoff zu ersetzen. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 19/6. 1906.

22a. L. 22311. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von die Cyangruppe enthaltenden —. Dr. Martin Lange, Frankfurt a. M. 19/3. 1906.

42l. Sch. 25545. **Gase**, Vorrichtung zur selbsttätigen Überführung von zu untersuchenden — von der Gasquelle in den Untersuchungsraum. Emil Schatz, Oberursel a. Taunus. 14/7. 1905.

53d. S. 23703. **Kaffee**, Verfahren zur Konservierung des Aromas von —. Ludwig Seißer, München. 13/2. 1906.

Klasse:

55b. E. 11822. **Sulfitcellulose**, Verfahren zur Herstellung von — aus Holz; Zus. z. Pat. 184991. Rudolf Eichmann, Arnau i. Böhm. 2/7. 1906.

6. Juni 1907.

8m. K. 33660. **Färben**, Verfahren, um beim — mit Schwefelfarbstoffen deren zu rasche Oxydation auf der Faser zu verhindern. Dr. Emil Kraus, Zürich. 14/1. 1907.

12p. F. 21980. **Leukogallothionine**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els. 9/7. 1906.

12p. F. 22828. **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/1. 1907.

21f. F. 22185. **Vakuum**, Verfahren zur Herstellung eines — durch Einführung geringer Mengen von Dämpfen organischer Körper in die vermittels mechanischer Pumpen vorentlüfteten Glühlampen. Philipp Friedrich, Berlin. 29/8. 1906.

21f. P. 18529. **Glühfäden**, Herstellung von — aus schwer schmelzbaren Metallen nach dem Pasteverfahren. Adolph Wedekind u. Rudolf Pörscke, Hamburg. 28/5. 1906.

23e. M. 29647. **Seifen**. Verfahren zur Herstellung von in Kohlenwasserstoffen, Mineralölen, fetten Ölen u. dgl. löslichen —. Carl Heinrich Meyer, Naunhof b. Leipzig. 26/4. 1906.

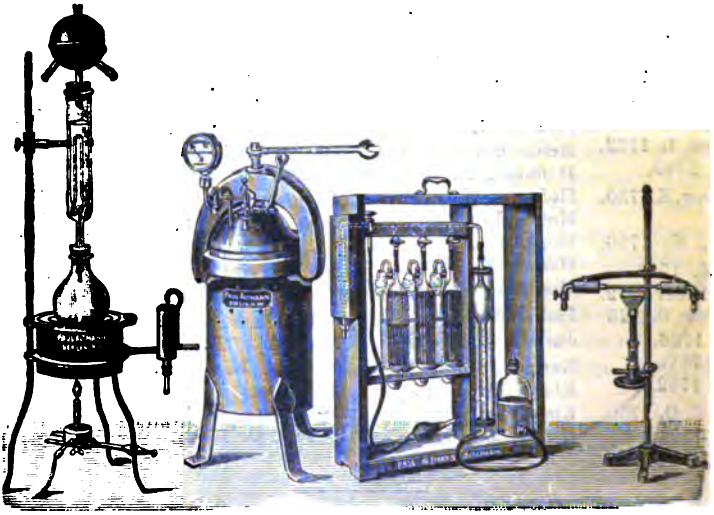
40c. J. 9635. **Kupfergewinnung**, Ausführung des Verfahrens der elektrolytischen — gemäß der Anmeldung J. 8826; Zus. z. Anm. J. 8826. Lucien Jumau, Paris. 8/1. 1907.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Ia. Säurefeste Phosphorbronze,
sowie Ia. Rot- und Messing-Guss
liefern als Spezialität
Ostertag-Werke Akt.-Ges.,
Aalen (Württemberg). [185]

Braunstein bis 95 %, Flussspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen
Otto Minner & Co., Dampfmineral-mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]

Ideen, Erfindungen, Patente kauft
Chiffre K. B. 77 Rud. Mosse, Frankfurt a. M.

Hierzu eine Beilage der Verlagshandlung **Ferdinand Enke** in **Stuttgart** betr. „Die Chemische Analyse“.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

JUL 26 1907

Nr. 26.
S. 1765—1816.

1907. Bd. I.
26. Juni.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. O. Brill in London. — Prof. Dr. M. Dittrich in Heidelberg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. A. Franz in Pankow b. Berlin. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in Göttingen. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. I.

Notiz betr. das Einbinden von Band 1907. I.

Infolge des ständigen Anwachsens der Literatur ist der Band 1907. I. so stark geworden, daß das Einbinden in **einen** Band einigen Abonnenten vielleicht unerwünscht sein dürfte. Dem diesjährigen Register sind daher außer dem üblichen Titelblatte für den **ganzen** Band, noch zwei Untertitelblätter für jedes Quartal beigegeben worden, damit **nach Belieben** der Halbjahrgang in

einen oder zwei Bände

gebunden werden kann.

Die Redaktion.

Theorie des Siedens 1771.
Berg (W. N.) u. Gies (W. J.), Wirkungen der Ionen bei der Katalyse, bes. Peptolyse und Tryptolyse 1771.
Richards (Th. W.) und Forb… Energieänderungen bei der Verd… Zink- und Cadmiumamalgamen

Organische Chemie.

Vignon (L.), Farbe und Ionisation 1775.
Vorländer (D.), Substanzen mit mehreren festen und fl. Phasen 1775.
Meyer (J.), Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole 1776.
Grün (A.) und Schacht (P.), Synthese der Fette: Symm. Glyceride 1777.
Grün (A.) und Theimer (E.), Unsymm. Glyceride und deren Abbau 1779.
Holmberg (B.), Ester der Orthotrithioameisensäure 1781.
Grignard (V.), Konstit. der Amin- und Ätherorganomagnesiumverbb. 1781.
Bagard (P.), Darst. der acycl. Aldehyde 1782.
Henry (L.), Oxalaldehyd 1783.
Senter (G.), Hydrolyt. Zers. von Monochloressigsäure durch W. und Alkali 1784.
Leys (A.), Einwirkung von Mercuriacetat in Eisessiglösung auf die Fettsäuren mit Äthylenbindungen 1784.
Fischer (E.), Synthese von Polypeptiden 1785.
Guillemard (H.), Beständigkeit der Carbylamine 1787.
Vidal (R.), Unwahrscheinlichkeit der Hypothese von Kekulé 1787.
Kozák (J.), Derivate tertiärer o- u. p-Butyltoluole 1787.
Young (S. W.) und Burke (W. E.), Unterkühlte Flüssigkeiten 1788.
Blumenfeld (E.), o-Tolyläthylamin 1788.
Ehrenpreis (A.), Einw. des Kaliumferrocyanids auf Diazoniumsalze 1789.
Morgan (G. T.) und Cahen (E.), Ceriumsalze 1789. — Ceriumsalze organischer Säuren 1790.
Friedländer (P.), Chwala (A.) u. Slubek (Z.), Arylthioglykolsäuren 1790.
Seyewetz (A.) u. Bloch, Darst. der aromat. Sulfamate und der Aminosulfosäuren durch Einw. von Natriumhydrosulfit auf die Nitroderivate 1792.
Schlotterbeck (F.), Umwandl. von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan 1793.
Ciesielski (K.), Derivate des p-Xylylcyanids 1793.
Whitney (W. R.) und Straw (A.), Suspensionen in verd. Alkalilsgg. 1793.
Clover (A. M.), Terpenöle von Manilaelemi 1793.
Jungfleisch (E.) u. Leroux (H.), Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi 1795.
Alexander (P.), Nitrosite des Kautschuks und deren Verwend. für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukprodd. 1795.
Schultz (G.), Rohde (G.) u. Vicari (F.), Konstit. des o-Tolidins 1797.
Nowosielski (T.), Kondens. des Piperils mit Benzaldehyd und Ammoniak 1798.
Scholl (R.), Holdermann (K.), Mansfeld (J.), Kunz (M. A.) und Stoll (C.), Flavanthren 1798.
Tschirch (A.) und Cederberg (H.), Glycyrrhizin 1799.
Thoms (H.), Rottlerin 1800.
Lundén (H.), Bez. zwischen den Affinitätskoeffizienten und der Hydrolyse der Salze der Isonitrosoketone 1801.
Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Dihydrotetrazin; Zers. der 1,3-Ketocarbonsäureester-[acylhydrazone] 1802.
Long (J. H.), Gewichtszunahme bei der Hydrolyse von Casein 1802.

Physiologische Chemie.

Acree (S. F.) u. Syme (W. A.), Konstituenten des Giftsumachs 1802.
Tschirch (A.) u. Edner (J.), Rhabarber 1803.
Löb (W.), Aufbau und Abbau des Zuckers in der Natur 1803.
Charabot (E.), Riechstoffe 1803.
Charabot (E.) und Laloue (G.), B. und Verteilung des ätherischen Öles in einer perennierenden Pflanze 1803.
Harcourt (R.), Frühstücksmittel 1803.
Borden (J. H.), Ausscheidung v. Indoxylsulfat im Harn Irrsinniger 1803.
Folin (O.), Auftreten und B. von Alkylharnstoffen und Alkylaminen 1803.
Dakin (H. D.), Oxydationsform aliphatischer Substanzen im tierischen Organismus 1804.
Kobert (R.), Pyrazolonderivate 1804.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rühle (H.), Nahrungsmittelchemie 1805.
Heinemann (P. G.), Durch Milchsäurebakterien erzeugte Milchsäure 1805.
Surie (J. S.), Verfälschung von Pfeffer 1806.

Pharmazeutische Chemie.

Flury (F.), Pharmazeut. Chemie 1806.
von Sztankay, Anisotheobromin 1806.
Fourneau (E.), Atoxyl 1806.

Analytische Chemie.

Clausset (A.), Industrielle Gasanalyse 1806.
Phelps (I. K.) u. Hubbard (J. L.), Bernsteinsäure als Urtiter der Alkalimetrie und Acidimetrie 1806.
Lunge (G.), Schwefelbest. im Pyrit 1806.
Lucion (R.) u. de Paepe (D.), Analyse des wasserfreien NH_3 1807.
Folin (O.), Redukt. von $BaSO_4$ bei der gravimetr. Best. 1807.
de Koninck (L. L.), Löslichkeit und Auswaschen der $PbSO_4$-Ndd. 1807.
Westerkamp (A.), Elektrolyt. Pb-Best. in Zinn-Blei-Legierungen u. Weißblechen 1807.
Friedrich (K.), Best. minimaler Mengen v. Ag u. Cu 1807. — Goldgehalt v. Gebirgsproben und Solen 1808.
de Girard u. de Saporta, Gasometr. Best. der Cu-Salze durch Hydrazinsulfat 1808.
Van der Laan (F. H.), Destillationsmethode zur Best. des Wassergehaltes in Nahrungsmitteln 1809.
Dekker (J.), Kakao und Schokolade 1809.
Rosenheim (O.), Nachweis von Formaldehyd in Milch 1809.
Jaross (K.), Salmethode 1809.
Vollrath (F.), Fehlerquelle bei der Fettbest. mit CCl_4 1810.
Vandam (L.), Best. der krit. Lösungstemperatur der Butter in A. 1810.
Crismer (L.), Best. der Dichte des absol. A.; Analyse der Butter 1811.
Halphen (G.), Analyse der Fischtrane 1811.

Tschirch (A.) u. Edner (J.), Wertbest. des Rhabarbers 1811.
Matthes (H.) u. Rammstedt (O.), Verwend. der Pikrolonsäure zur Wertbest. narkotischer Drogen, Extrakte und Tinkturen 1812.
Reichard (C.), Rkk. des Papaverins 1812.
Cuniasse (L.), Absinthöl 1813.
Graefe (E.), Valentasche Rk. 1813.

Technische Chemie.

Reid (G.), Nitrifikation von Kanalwasser 1813.
Dibdin (W. J.), Verteil. u. Unters. v. Kanalwasserrückständen in Kontaktbetten 1813.
Frankland (P. F.) und Silvester (H.), Bakteriolog. Reinigung von Abwässern, welche eine große Menge von Gasabfallwässern enthalten 1814.
Pottevin (H.), Reinigung der Abwässer durch Torffilter 1814.
Hutton (R. S.) und Petavel (J. E.), Rkk. im elektr. Ofen unter hohem Druck 1814.
Berl (E.) u. Austerweil (G.), Scheelescher Ätznatronprozeß 1815.
Stockmeier (H.), Chem. Metallbearbeitung etc. 1815.
Bornemann (G.), Fette u. fette Öle 1815.
Hoffmann (J.), Knappsches Borultramarin 1816.
Kissling (R.), Leimindustrie und Leimchemie 1816.

Namenregister.

Acree, S. F. 1802.
Alexander, P. 1795.
Austerweil, G. 1815.
Bagard, P. 1782.
Bakker, C. 1771.
Berg, W. N. 1771.
Berl, E. 1815.
Betts, A. G. 1772.
Binet du Jassonneix 1773.
Birnie, S. 1771.
Bloch 1792.
Blumenfeld, E. 1788.
Böeseken, J. 1772.
Borden, J. H. 1803.
Bornemann, G. 1815.
Burke, W. E. 1788.
Cahen, E. 1789. 1790.
Campbell, E. De M. 1765.
Cederberg, H. 1799.
Charabot, E. 1803.
Chwala, A. 1790.
Ciesielski, K. 1793.
Clausset, A. 1806.
Clover, A. M. 1793.
Crismer, L. 1811.
Cuniasse, L. 1813.
Curtius, Th. 1802.
Dakin, H. D. 1804.
Darapsky, A. 1802.
Dekker, J. 1809.
Dibdin, W. J. 1813.
Edner, J. 1803. 1811.
Ehrenpreis, A. 1789.
Eucken, A. 1767.
Faust, O. 1767.
Fischer, E. 1785.
Flury, F. 1806.
Folin, O. 1803. 1807.
Forbes, G. S. 1774.
Fourneau, E. 1806.
Frankland, P. F. 1814.
Friedländer, P. 1790.
Friedrich, K. 1807. 1808.
Gies, W. J. 1771.
de Girard 1808.
Graefe, E. 1813.
Grignard, V. 1781.
Grün, A. 1777. 1779.
Guillemard, H. 1787.
Halphen, G. 1811.
Harcourt, R. 1803.
Heinemann, P. G. 1805.
Henderson, P. 1768.
Henry, L. 1783.
Hirsch, A. 1773.
Hoffmann, J. 1816.
Holdermann, K. 1798.
Holmberg, B. 1781.
Hubbard, J. L. 1806.
Hutton, R. S. 1814.
Jaross, K. 1809.
Jorissen, W. P. 1773.
Jungfleisch, E. 1795.
Kissling, R. 1816.
Kobert, R. 1804.
de Koninck, L. L. 1807.
Kozak, J. 1787.
Kunz, M. A. 1799.
Laloue, G. 1803.
Leroux, H. 1795.
Leys, A. 1784.
Löb, W. 1803.
Long, J. H. 1802.
Lucion, R. 1807.
Lundén, H. 1801.
Lunge, G. 1806.
Mc Smith, G. P. 1773.
Mansfeld, J. 1798.
Matthes, H. 1812.
Meyer, J. 1776.
Montagne, P. J. 1769.
Morgan, G. T. 1789. 1790.
Müller, E. 1802.
Nowak, Wl. 1787.
Nowosielski, T. 1798.
de Paepe, D. 1807.
Petavel, J. E. 1814.
Phelps, I. K. 1806.
Pottevin, H. 1814.
Rammstedt, O. 1812.
Reichard, C. 1812.
Reid, G. 1813.
Richards, Th. W. 1774.
Ringer, W. E. 1773.
Rohde, G. 1797.
Rosenheim, O. 1809.
Rühle, H. 1805.
de Saporta 1808.
Schacht, P. 1777.
Schlotterbeck, F. 1792.
Schoch, E. P. 1773.
Scholl, R. 1798.
Schultz, G. 1797.
Senter, G. 1784.
Seyewetz, A. 1792.
Sherry, R. H. 1772.
Silvester, H. 1814.
Slubek, Z. 1791.
Stockmeier, H. 1815.
Stoll, C. 1799.
Straw, A. 1793.
Surie, J. S. 1806.
Syme, W. A. 1802.
von Sztankay 1806.
Teclu, N. 1766. 1769.
Theimer, E. 1779.
Thoms, H. 1800.
Thomson, J. J. 1768.
Tschirch, A. 1799. 1803. 1811.
Vandam, L. 1810.
Van der Laan, F. H. 1809.
Van Deventer, Ch. M. 1773.
Vicari, F. 1797.
Vidal, R. 1787.
Vignon, L. 1775.
Vollrath, F. 1810.
Vorländer, D. 1775.
Westerkamp, A. 1807.
Whitney, W. R. 1793.
Withrow, J. R. 1773.
Young, S. W. 1788.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

10. Juni 1907.

8 m. F. 22787. **Gewebe**, Verfahren, gemischte — mit Schwefelfarbstoffen zu färben; Zus. z. Anm. F. 22281. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/12. 1906.

8 n. K. 32093. **Weiss- und Buntreserven**, Verfahren zur Herstellung von — unter Thioindigorot auf der pflanzlichen Faser Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 19/5. 1906.

10 b. B. 42968. **Petroleum**, Verfahren zur Herstellung von festem — vermittels Magnesia. Samuel Börlin, Binningen bei Basel, Schweiz. 28/4. 1906.

12 f. M. 30785. **Säureballons**, Verschluß für —. Felix Mann, Berlin. 18/10. 1906.

12 f. St. 11728. **Luft**, Verfahren zur Erhaltung der Eigentemperatur von Stoffen aller Art, z. B. zur Aufbewahrung von flüssiger — mittels eines doppelwandigen wärmeisolierenden Gefäßes. Dr. Alfred Stock, Berlin. 8/12. 1906.

Klasse:

12i. C. 14956. **Reduktions-Präparate**, Verfahren zur Herstellung haltbarer fester Entfärbungs- und —. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 14/9. 1906.

22e. G. 24104. **Chinophthalonreihe**, Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 24/12. 1906.

22f. B. 41176. **Farbe**, Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen —. Léon Brunet, Brioude, Frankr. 27/6. 1905.

22f. G. 23645. **Schwefelzinkfarben**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 180718. Jaques Giband und Oluf Bang, Hennebont, Morbihan, Frankr. 18/9. 1906.

39b. D. 18112. **Faktis**, Verfahren zur Verbesserung von —. Dr. Rudolf Ditmar, Graz. 26/2. 1907.

48c. C. 14856. **Email**, Verfahren zur Herstellung weißgetrübten — unter Verwendung von Titansäure als Trübungsmittel. Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M. 6/8. 1906.

55b. M. 30008. **Zellstoff**, Verfahren und Kocher zur Herstellung von —. Alvar Müntzing, Stockholm. 19/6. 1906.

18. Juni 1907.

12d. L. 22625. **Olein**, Verfahren zur Trennung von fester und flüssiger, besonders emulgierter Teile, z. B. des Stearins von — in Schwefeloleinlösung durch ein mit Luftpumpe verbundenes Filter. Michele Lanza, Turin, Ital. 14/5. 1906.

12d. U. 2770. **Filterrahmen**, Ring zum Füllen von — mit Filtermasse unter Belassung eines durchgehenden ringförmigen Hohlraumes zwischen dem Rahmenmantel und der Filtermasse. Unionwerke A.-G., Fabriken für Brauerei-Einrichtungen, Mannheim. 17/11. 1905.

12i. R. 20627. **Nitride**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Leonhard Roth, Cauth b. Breslau. 18/1. 1905.

Klasse:

12i. S. 22251. **Salpetersäure**, Verfahren zur Darstellung reiner — in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen. 8/2. 1906.

12o. U. 2910. **Diacylate**, Verfahren zur Herstellung von — aus Glyzerin und höheren einbasischen Fettsäuren durch Erhitzen. Ferdinand Ulzer, Jaroslav Batik und Dr. Rudolf Sommer, Wien. 16/7. 1906.

22b. A. 13632. **Triphenylmethanreihe**, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der —. Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 28/9. 1906.

22b. B. 44346. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/10. 1906.

22b. F. 22216. **p-Diaminochrysazinmonosulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von p-Diaminoanthrarufin- bzw. —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/9. 1906.

22e. B. 43647. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/7. 1906.

40a. B. 43222. **Erze**, Verfahren der chlorierenden Röstung von kupfer-, zink-, silber-, kobalt-, nickelhaltigen Kiesabbränden und — in ununterbrochenem Betrieb. Dr. Wilhelm Buddéus, München. 28/5. 1906.

40b. Sch. 24681. **Metallegierung** zum Ausgießen von mit Säuren in Berührung kommenden Hohlgegenständen. Franz Josef Schumacher, Stuttgart. 27/11. 1906.

46d. W. 25040. **Kohlensäure**, Verfahren zur Kondensation der — aus den Auspuffgasen durch Basen. Paul Winand, Köln. 13/1. 1906.

55f. F. 22140. **Farblacke**, Verwendung der aus dem Monoazofarbstoff aus diazotiertem 2.5-Dichloranilin und β-Naphtoldisulfosäure R dargestellten bekannten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/1. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt" sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1** (Fernsprecher Amt VI 2819) und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Mitte Juli erscheint in unserem Kommissionsverlage:

Generalregister
zum Chemischen Zentralblatt
über die Jahrgänge 1902—1906.

Preis ca. 50 Mark.

Dasselbe enthält Autorenregister, Sachregister und Patentregister. **Bestellungen** hierauf nimmt schon jetzt entgegen jede Buchhandlung wie die unterzeichnete Verlagshandlung

R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band I. Nr. 26. 26. Juni.

Apparate.

Edward De Mille Campbell, *Luftbad mit Heizplatte.* Das in Fig. 61 abgebildete Luftbad besteht aus einem Zylinder *A* aus Kupfer- oder besser Nickelblech. Ein an der Innenseite angelöteter Kupferring *B* dient als Stütze für ein Drahtnetz oder ein Dreieck. An die Außenseite des Zylinders ist ein dicker, rechtwinklig gebogener Messingdraht *C* angelötet, an den ein Thermometer angehängt wird. Die Außenseite des Zylinders wird ca. 0,5 cm dick mit Asbestpapier belegt, das mit einer mit dem doppelten Volumen W. verd. Wasserglaslsg. befeuchtet worden ist. So befeuchtetes Asbestpapier läßt sich in beliebiger Weise formen und wird nach dem Trocknen hart und widerstandsfähig. Bedeckt wird das Bad mit einem Uhrglase, das eine Bohrung oder einen Spalt zur Einführung des Thermometers besitzt. Der Zylinder *A* ruht meist direkt auf der Heizplatte *D*. Soll die Luft im Bade zirkulieren, so werden zwischen Zylinder und Heizplatte 4 Stückchen Kupferdraht gelegt. Die Heizplatte *D* ist eine gewöhnliche Ofenplatte u. wird von einem Asbestzylinder *E* getragen. Letzterer ruht auf einer dicken Asbestplatte *F*. Den Asbestzylinder *E* stellt man aus 4 cm breiten u. genügend langen Streifen Asbestpapier von mittlerer Dicke her, indem so viele Streifen übereinander gelegt werden, daß eine Wandstärke von 0,5 cm erreicht wird. Der Asbestzylinder wird mit 4 horizontalen, 4 cm langen und 1 cm weiten Rohren *G* versehen, durch welche die Verbrennungsgase abziehen. Den Asbestzylinder befeuchtet man nach der Fertigstellung mit verd. Wasserglaslsg. und kittet ihn auf die dicke Asbestplatte *F*, indem man den Winkel *H* an der Innenseite mit einem Brei aus Asbestpapier u. verd. Wasserglaslsg. ausfüllt. Die Asbestplatte *F* ruht auf einem gewöhnlichen, eisernen Dreifuß u. hat in der Mitte eine Öffnung von 5 cm Durchmesser, durch welche die Flamme eines starken Bunsenbrenners eintritt. Mit einem guten Brenner kann im Bade leicht eine Temperatur

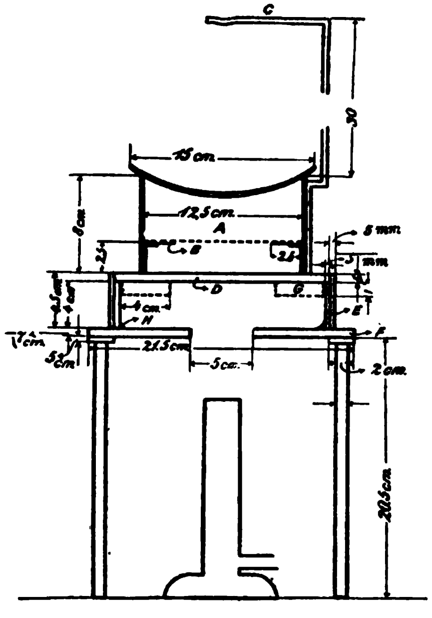


Fig. 61.

von 375° erreicht werden. Da das Bad mit einem Uhrglase bedeckt ist, können Veränderungen der Substanz leicht wahrgenommen werden. Das Uhrglas kann eventuell durch Wasserbadringe ersetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 283—86. März 1907. [27/12. 1906.] Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Nic. Teclu, *Laboratoriumsapparate. I. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlendioxyds.* Die Verb. von *B* mit *A* dieses App. (Fig. 62) wird durch die horizontalen Röhren *G* und *F* vermittelt, von welchen die Röhre *G* offen ist und die Verb. des Kölbchens mit der gewundenen Röhre herstellt, während die Röhre *F* dort, wo sie mit der Röhre *B* zusammentrifft, zugeschmolzen ist und keinen Durchlaß gewährt. Bei der Ausführung der Analyse gelangt das sich entwickelnde CO_2 aus dem Kölbchen *A* durch die Röhren *G* und *B* u. dann bei *D* ins Freie und nimmt auch denselben Weg, wenn es durch Saugen bei *D* aus dem Apparat entfernt werden soll, wobei der Hahn sowohl, als auch das Trichtergefäß geöffnet ist.

II. Gasentwicklungsapparat mit höherem Druck. Der App. (Fig. 63) besteht im wesentlichen aus Glas und ist an einem eisernen Gestelle befestigt. Das ovale Rohr *A* wird durch den Tubus *D* mit dem festen Material zur eventuellen Gasentw. beschickt und durch einen Pfropf verschlossen. Der Tubus *C* trägt einen durchbohrten Gummipfropf, durch den eine Röhre mit dem Hahn *F* führt. Auf dem durchlochten Gummipfropf des Tubus *B* ist das Säuregefäß senkrecht eingeführt. Dieses besteht aus dem Glasrohre mit dem Hahne *E*, der THIELEschen Sicherheitsvorrichtung *H*, dem Glasrohr *K* und der mit einem scheinbar ver-

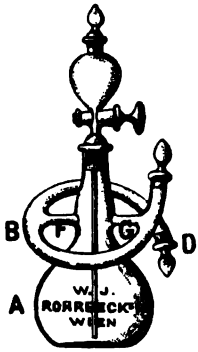


Fig. 62.

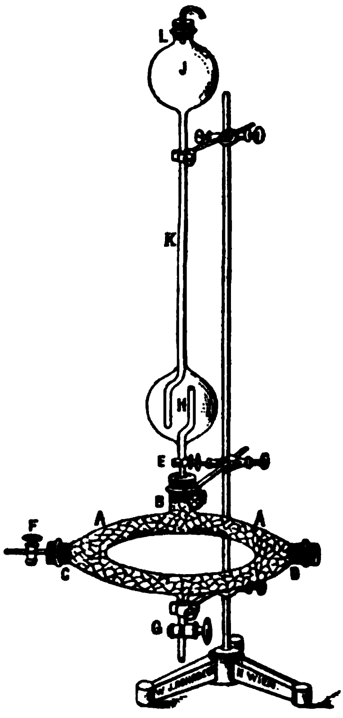


Fig. 63.

schlossenen Hals *L* versehenen Glaskugel *J*; an der ovalen Röhre senkrecht nach unten geht ein Rohr mit dem Hahn *G*. Zur Gasentw. füllt man Säure bis zur Mitte von *J* und öffnet den Hahn *E*. Das entwickelte Gas entweicht beim Öffnen des Hahnes *F*; das Umsetzungsprod. fließt durch das untere Ansatzrohr ab, wenn der Hahn desselben geöffnet wird. Beide App. werden von FRANZ HUGERSHOFF

in Leipzig und von W. J. ROHRBECKs Nachfolger in Wien angefertigt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 234—37. 18/3. Wien. Chem. Lab. der Handels-Akad.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Faust, *Über die chemischen Vorgänge an der Eisenelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator.* Das Potential der Eisenelektrode wird während der Ladung und Entladung gegen eine stromlose Hilfselektrode aufgenommen, die aus Zinkamalgam in 20%ig. KOH mit 2% $Zn(OH)_2$ besteht. Das Potential dieser Elektrode gegen H_2 in der gleichen KOH betrug 0,424 Volt. Bei der Entladung der Eisenelektrode zeigen sich deutlich 3 Stufen; die erste entspricht der Auflösung von okkludiertem Wasserstoff, der von kathodisch abgeschiedenem Fe reichlich aufgenommen wird, die zweite der Auflösung von metallischem Fe. Dieses wird wahrscheinlich direkt zu einem Oxyd, bezw. Hydroxyd des dreiwertigen Fe oxydiert, da das Ruhepotential der dritten Stufe wesentlich über dem Potential des Ferrohydroxyds und des Ferri-Ferrohydroxyds liegt. Durch Elektrolyse von ammoniakal. Ferrohydroxydlsgg. erhält man je nach der Stromdichte schöne Überzüge von Ferrihydroxyd oder Ferro-Ferrihydroxyd. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 161—65. 24/4. [25/3.] Göttingen. Inst. für phys. Chem.) SACKUR.

Arnold Eucken, *Über den stationären Zustand zwischen polarisierten Wasserstoffelektroden.* Der Reststrom in sauren Lsgg. wird unter Verwendung einer kleinen rotierenden Kathode gegenüber einer großen feststehenden, mit Wasserstoff umspülten platinierten Anode untersucht.

I. Theoretischer Teil. Für den Verlauf der Stromspannungskurven in reiner, vollständig dissoziierter S. einerseits und in saurer Lsg. bei Zusatz eines gleichionigen Salzes andererseits werden auf Grund der NERNSTschen Reststromtheorie und durch Integration der NERNSTschen Ionenbeweglichkeitsgleichungen komplizierte Formeln abgeleitet. Unter Berücksichtigung der undissoziierten Molekeln und bei Überschuß eines gleichionigen Salzes gelangt Vf. zu der schon aus einfachen Überlegungen von NERNST und MERRIAM (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 235; C. 1905. II. 1213) abgeleiteten Gleichung (1) für die Stromstärke des Grenzstromes: $I = D q s_0 / \delta v$ 86400 (1) (D ist der Diffusionskoeffizient, s_0 die Gesamtkonzentration der S., δ die Dicke der Diffusionsschicht, v das elektrochemische Äquivalent). Ferner wird für die Berechnung des Grenzstroms I_1 einer HCl—KCl-Lsg. aus dem Grenzstrom I_2 reiner Salzsäure die Formel abgeleitet: $I_1 = I_2 [M - \sqrt{M(M-1)}]$ (2), worin M das Verhältnis der Anzahl Cl zur Anzahl H' in der Lsg. bedeutet. Der Grenzstrom bei reiner HCl muß danach doppelt so groß sein als der Grenzstrom bei unendlich großem Überschuß von KCl. Das gilt allgemein für Lsgg. von S. und gleichionigem Salz.

II. Experimenteller Teil. Als Anode dient ein großes Pt-Blech, als Kathode eine „Hobelelektrode", hergestellt durch Einschmelzen eines Pt-Drahtes in ein Glasrohr u. Abschleifen desselben, bis das Ende des Pt-Drahtes eben bloß liegt. Eine solche Elektrode gibt viel besser definierte Diffusionsverhältnisse als eine einfache Spitze. Für die Stromspannungskurven in Lsgg. von HCl, sowie von HCl u. KCl werden die obigen Formeln bestätigt. Für Formel (2) ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten sehr gut, solange $M < 4$. Wird $M > 4$, so stört der Einfluß des Salzes auf die Dissoziation der S.

Für schwache SS. läßt sich nach Formel (1) durch Messung von I der Diffusionskoeffizient D bestimmen, indem man die I-Werte für verschieden großen Salzzusatz mißt u. auf den Salzzusatz Null, d. h. auf reine Säurelsg. extrapoliert. So werden

folgende Diffusionskoeffizienten berechnet: *Essigsäure* D 0,930, *Propionsäure* D 0,835, *Milchsäure* D 0,820, *Buttersäure* D 0,740, *Isobuttersäure* D 0,750, *Valeriansäure* D 0,725, *Bernsteinsäure* D 0,692, *Weinsäure* D 0,655, *Benzoesäure* D 0,766, *Salicylsäure* D 0,820?, *Zimtsäure* D 0,657.

Die Veränderlichkeit des Widerstandes u. der Polarisation in rein saurer Lsg. wird theoretisch untersucht. Qualitativ konnte die Annahme, daß sowohl Polarisation als auch Widerstand bei wachsender Spannung einem konstanten Grenzwert zustreben, bestätigt werden. Quantitativ ist die Übereinstimmung sehr wenig befriedigend, was Vf. der unbestimmten Form des Konzentrationsgefälles u. den, wenn auch minimalen, Verunreinigungen (Metallionen) des verwendeten Leitfähigkeitswassers zuschreibt. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 72—117. 21/4. Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

P. Henderson, *Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten* (cf. auch die Göttinger Dissertation). Für Flüssigkeitsketten konz. Lsgg. läßt sich die NERNSTsche Gleichung für folgenden Fall integrieren, der im Gegensatz zu der PLANCKschen Annahme auch eine experimentelle Prüfung erlaubt: Es wird die Übergangsschicht zwischen beiden Lsgg. kontinuierlich aus allen Mischungen der beiden Lsgg. hergestellt. Eine solche Trennungsschicht läßt sich leicht herstellen, und die große Ausdehnung der Schicht drückt die Geschwindigkeit, mit der die Diffusion Polarisation bewirkt, und die Empfindlichkeit der Kette gegen Erschütterungen herab. Die Ketten zeigen nur dann einen vollkommen von der Zeit unabhängigen Wert, wenn sie ein gemeinsames Ion enthalten. Allgemein wird für die EMK. einer solchen Kette für beliebige Zus. der Lsgg. und beliebige Wertigkeit der Ionen folgende Formel abgeleitet, in welcher u u. v die Beweglichkeiten von Kationen u. Anionen, c die Konzentrationen, w die Wertigkeiten bedeuten und:

$$U_1 = u_1 c_1 + u_2 c_2 + u_3 c_3 + \ldots, \quad U_1' = u_1 w_1 c_1 + u_2 w_2 c_2 + \ldots, \text{ etc.}$$

$$E = \frac{RT}{F} \frac{(u_1 - v_1) - (u_2 - v_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'}.$$

Die Formel ist unter der Annahme vollkommener Dissoziation der Elektrolyte abgeleitet. — Nun kann zwar statt c in der Formel αc (worin α der Dissoziationsgrad ist) eingesetzt werden, für ternäre Elektrolyte ist aber vollkommene Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung nur zu erwarten, wenn α nahe eins ist. Die Prüfung der Formel erfolgt an folgenden Ketten, als deren Elektroden immer Hg, depolarisiert mit Mercurosulfat, verwendet wird. Im folgenden seien die für $^1/_{10}$-n. Lsgg. gefundenen Werte angegeben: H_2SO_4 | K_2SO_4 0,0159. — H_2SO_4 | Na_2SO_4 0,0206. — K_2SO_4 | Na_2SO_4 0,0043. — HCl | $BaCl_2$ 0,0340. — HCl | $SrCl_2$ 0,0360. — HCl | $CaCl_2$ 0,0350. — HCl | $MgCl_2$ 0,0335. — HCl | $ZnCl_2$ 0,0365. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den nach der obigen Formel berechneten ist für die Sulfate wegen des geringeren Dissoziationsgrades nicht sehr befriedigend, für die Chloride sehr gut. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 118—27. 23/4. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BRILL.

J. J. Thomson, *Über Strahlen von positiver Elektrizität.* W. WIEN hatte gefunden, daß die von GOLDSTEIN entdeckten *Kanal*strahlen durch ein elektrisches Feld im Sinne eines positiven elektrischen Stromes abgelenkt werden. Deswegen schlägt der Vf. für sie den Namen „Positive Strahlen“ vor. Zweck der vorliegenden Unters. ist es, die Werte $\frac{e}{m}$ unter verschiedenen Bedingungen genau zu bestimmen. Zur Beobachtung der Strahlenbahn dient Willemit, der an das Ende der Entladungsröhre gebracht wird, zur Ablenkung ein starkes magnetisches und elek-

trisches Feld. Durch deren Einw. wird der leuchtende Fleck zu einem kontinuierlichen Bande ausgezogen: mithin bestehen die Strahlen aus Teilchen von verschiedenem $\frac{e}{m}$. Der Maximalwert ist offenbar der ursprüngliche, der durch Zusammenstoß mit negativen Partikeln vermindert wird. Dieser Maximalwert wird in Luft und in Wasserstoff zu $1{,}2\cdot10^4$, bei einer Geschwindigkeit von $1{,}8\cdot10^8$ cm/sek., gefunden. In Helium gelang es, verschiedene getrennte Bänder zu erhalten. In dem einen wurde wieder der gleiche Wert $\frac{e}{m}$ erhalten, wie in H u. Luft, in dem anderen dagegen nur ein Wert $2{,}9\cdot10^3$; dies ist der vierte Teil von $1{,}2\cdot10^4$, mithin bestehen in diesem Bande die positiv geladenen Teilchen aus einer 4mal größeren M. Während sie im ersten Falle H-Atome sind, sind sie also im zweiten Falle He-Atome. In Argon wurden wieder nur die höheren $\frac{e}{m}$-Werte erhalten. Auch bei sehr vermindertem Druck wurden die gleichen Zahlen gefunden. Daraus folgt, daß diese wirklich die Maximalwerte für $\frac{e}{m}$ sind und nicht durch Zusammenstöße bereits verringert sind: denn sonst müßte man in verdünnteren Gasen größere Werte erhalten können. (Philos. Magazine [6] **13**. 561—75. Mai.) SACKUR.

P. J. Montagne, *Über Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Sonnenlicht.* CROOKES dachte bei dem Auftreten von Färbung in Mn-haltigem Glas im Sonnenlicht an den Einfluß der Höhe von 4000 m, in der die Färbung beobachtet worden war (Proc. Royal Soc. London **74**. 524; C. **1905**. I. 1688). Auch F. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 946. 2639; C. **1905**. I. 1118. II. 600) spricht davon, daß die Färbung unter sonst gleichen Bedingungen auf den Bergen rascher eintritt als im Tiefland. Verfasser aber hat Violettfärbung bei einem Mn-haltigen Glase auch im Tiefland schon nach einen Sommer langem Benutzen bei der Reduktion von Ketonen durch Alkohol im Sonnenlicht beobachtet. Beim Erhitzen des Glases bis zum Weichwerden verschwindet die Farbe wieder. (Chemisch Weekblad **4**. 296—97. 4/5. [April.] Deventer.) LEIMBACH.

Nic. Teclu, *Zur Ermittlung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen.* Der Vf. bediente sich hierzu des nebenstehenden App. (Fig. 64). Er besteht im wesentlichen aus einem gebogenen Eudiometer *A* u. *B* mit dem angesetzten Rohr *J* an der Bugstelle u. dem Verschluß in Form des Zweiweghahnes *E* bei den Platinpolen; ferner aus der Röhre *C* mit dem Glashahn *G* u. der Röhre *L*. *C* ist mit dem Hahne *F* und durch *S* mit der mit dem Hahne *H* versehenen Gasleitungsröhre *D* verbunden; durch das Ansatzrohr *St* u. den Schlauch *Q* ist *C* mit der tubulierten

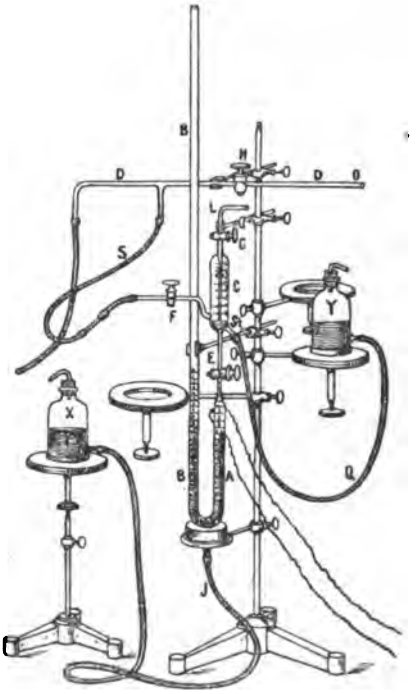


Fig. 64.

Flasche *Y*, die Hg enthält, in Verbindung. Innerhalb *C* befindet sich eine auf den Zweiweghahn aufgesetzte Röhre *Z*, die fast bis zum Hahn *G* reicht. Die Endiometerröhre wird in lotrechter Richtung festgeklemmt; sie hat mit Rücksicht auf die Erschütterungen bei den Explosionen einen durchbohrten Kautschukpfropf, durch den die Röhre *J* führt, als Unterlage.

Die von dem Vf. ausgeführten Unterss. beziehen sich auf Bestst. von Explosionsgrenzen in Luftgemengen. Zur Aufnahme eines bestimmten Luftvolumens dient *C*, welches durch Höher- oder Niederstellen der mit Hg gefüllten Flasche ganz oder teilweise mit Luft angefüllt werden kann. Der andere gasförmige Bestandteil des Gemenges wird in das Eudiometer eingeführt und sein Volumen an der Skala abgelesen. Die kleinste direkt bestimmbare Menge desselben beträgt 1,3 ccm, die größte 21,62 ccm. Dadurch, daß sowohl im Eudiometer als auch in *C* verschiedene Mengen des betreffenden Gases abgesondert werden können, insbesondere aber deshalb, weil nicht nur der ganze Inhalt von *C*, sondern auch dieselbe Menge oder Teile desselben wiederholt für eine u. dieselbe Best. hintereinander in Verwendung kommen können, ist es möglich, das Mischungsverhältnis des explosiven Gemenges nach Belieben zu regeln. Der Vf. erläutert im Original den Vorgang bei solchen Bestst. an einem Gemenge von H u. Luft. Der App. wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien, und von Franz Hugershoff, Leipzig, angefertigt.

Der Vf. bestimmte die Explosionsgrenzen folgender Gasgemenge mit ihm:

Gasart	Untere Explosionsgrenzen in %	Obere Explosionsgrenzen in %
Wasserstoff	9,73—9,96	62,75—63,58
Leuchtgas.	4,36—4,82	23,35—23,63
Sumpfgas (Methan) . . .	3,20—3,67	7,46— 7,88
Acetylen	1,53—1,77	57,95—58,65

Bei diesen Unterss. spielen Temperatur und Druck keine wesentliche Rolle. — Das zur Verwendung gekommene *Sumpfgas* wurde aus 150 g Aluminiumcarbid dargestellt, welches in einem Kochkolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt mit auf 40° erwärmtem Wasser übergossen wurde. Das sich entwickelnde Gas wird durch konzentrierte H_2SO_4 geleitet und von da in einen Gasometer, von dem es für die Verss. entnommen wird. Es empfiehlt sich, den Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser zu tauchen, da die Rk. sonst zu stürmisch verläuft. Bei der Ermittlung der Explosionsgrenzen des *Acetylens*, das über Chlorcalcium getrocknet war, zeigten sich eine Reihe bemerkenswerter Erscheinungen. Bei geringeren Mengen von Acetylen wird das Gasvolumen nach der Explosion nicht vergrößert, sondern es tritt eine Kontraktion ein, die bis zu einem Gehalt dieses Gases zwischen 6,38% und 7,03% anhält. Zwischen 7,03% und 41,92% tritt eine Vergrößerung des Volumens ein; zwischen 41,92% und 49,79% Acetylengehalt konnte weder eine Kontraktion, noch eine Expansion mit Sicherheit beobachtet werden; zwischen 49,79% u. der oberen Explosionsgrenze dieses Gases (58,65%) tritt eine schwache Kontraktion ein. Der größte Teil der Explosionserscheinungen ist von Rußabscheidungen u. zum geringen Teil von der B. trockener Destillationsprodd. begleitet. Die Grenze der Rußbildung liegt zwischen 9,33% und 9,82% Acetylen und reicht bis zur oberen Explosionsgrenze. — Es steht also die Explosionsempfindlichkeit des Acetylens obenan, Sumpfgas ist um 2,1; Leuchtgas um 2,8 und H um 6,4 mal weniger reaktionsfähig; dagegen hat das Explosionsgebiet dieser Gase beim Sumpfgas den kleinsten Umfang; es wird vom Leuchtgas um 4,21, vom H um 12,7 und vom Acetylen um 13,5 mal übertroffen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 212—23. 8/3. Wien. Chem. Lab. der Handels-Akad.) Bloch.

G. Bakker, *Die gekrümmte Capillarschicht und die Theorie des Siedens* (cf. auch Ztschr. f. physik. Chem. **56**. 103; C. **1906**. II. 656). Die mathematischen Ableitungen des Vf. lassen sich hier nicht in Kürze wiedergeben. Die Resultate sind: Der Gradient des hydrostatischen Druckes p_1 senkrecht auf der Oberfläche einer kugelschalenförmigen Capillarschicht ist das Produkt der Abweichung vom PASCALschen Gesetz mal der Krümmung. In dieser allgemeinen Fassung ist das frühere Resultat des Vfs. mitenthalten, wonach in einer ebenen Capillarschicht der hydrostatische Druck senkrecht zu ihrer Oberfläche gleich dem Dampfdruck ist.

Auf Grund seiner Ableitungen bespricht Vf. die Theorie des Siedens. Eine Fl. siedet, wenn in ihr Dampfblasen entstehen. Die Temperatur der Dampfblase ist höher als die Temperatur des Dampfes über der Fl., d. h. höher als der Kp. Auf Grund der Annahme, daß die Dicke der Capillarschicht groß ist im Verhältnis zum Molekulardurchmesser und dem mittleren Molekularabstand, berechnet Vf. die Zustandsänderungen der Dampfblase, während sie aufsteigt, und daraus die Temperatur derselben. Wenn z. B. Äther bei 117° siedet, so ist die Temperatur einer sich darin entwickelnden Dampfblase (in dem Augenblick, wo die hydrostatischen Drucke in der Fl. und im Dampf gleich sind) 121°. Das Sieden einer Fl. tritt nur ein, wenn Differenzen zwischen den Temperaturen verschiedener Punkte der Flüssigkeitsmasse bestehen. Könnte man eine Fl. so erhitzen, daß in jedem Augenblick die Temperatur in allen Teilen genau dieselbe wäre, so würde die Fl. niemals sieden, aber eine Maximaltemperatur erreichen, bei der sie sich plötzlich explosionsartig völlig in Dampf verwandelt. (Extrem des Siedeverzugs.) Diese Maximaltemperatur, die sich natürlich niemals erreichen läßt, berechnet Vf. für bei 0° siedendes W. zu 290°. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 218—43. 30/4.) BRILL.

William N. Berg u. **William J. Gies**, *Studien über die Wirkungen der Ionen bei der Katalyse mit besonderer Beziehung zur Peptolyse und Tryptolyse.* Auf Grund ausgedehnter Verss. schließen Vff., daß die chemischen Vorgänge bei der Peptolyse und Tryptolyse sehr komplizierter Natur sind. Die Natur eines Eiweißkörpers ist ein wesentlicher Faktor bei dessen Zymolyse. Die verschiedenartigen Resultate bei der Verdauung der benutzten Eiweißkörper wurde hauptsächlich durch einen verschiedenen Grad von Affinität bedingt einerseits zwischen dem Protein und dessen zymolytischen Prodd. und andererseits der Basen und SS. Bei allen diesen zymolytischen Verss. war der Charakter, Art, Gehalt der SS. oder Basen, die Qualität und Konzentration der Enzyme, die Digestionsdauer, die Temperatur u. die Natur des Eiweißkörpers von wesentlichem Einfluß. Das Wasserstoffion ist der wirksame saure Faktor bei der Peptolyse, das Hydroxylanion bei der Tryptolyse das wirksame basische Prinzip. Betreffs Einzelheiten ist das Original zu vergleichen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 489—546. März 1907. [3/11. 1906.] New-York. Columbia Univ. Biolog.-chem. Lab. College of Physicians and Surgeons.) BRAHM.

Anorganische Chemie.

S. Birnie, *Wirkung von fein verteiltem Eisen auf Wasser.* Mit Fe und H_2O kann man auch unterhalb Glühhitze, bei 100°, bei 0° eine H-Entw. bekommen, so rasch man will, wenn man nur die Oberfläche des Fe genügend groß nimmt. Je niedriger die Temperatur, u. je gröber das Fe, desto mehr Fe ist notwendig. Erhitzt man 10—20 g Ferrum reductum in einer Glasröhre mit einer gewöhnlichen Gasflamme und leitet H_2O-Dampf darüber, so kann man in einem Augenblick 100 ccm H auffangen, ja selbst der viel gröbere Blumendraht gibt unter denselben Bedingungen bei genügend starker Erhitzung eine schnelle H-Entw. In destil-

liertem W. von 15° geben 500 g Ferrum reductum den ersten Tag wenig, dann aber 100—500 ccm H in 24 Stunden. Eine deutliche H-Entw. kann man aber auch wahrnehmen, wenn man ca. 2 kg Blumendraht mit einer genügenden Menge destillierten W. kocht.

Im Anschluß an diese Mitteilung bespricht Vf. die Arbeit Preuners (Ztschr. f. physik. Chem. **47**. 385; C. **1904**. I. 1120), bei der ihm der Einfluß der Oberfläche des Fe auf die Rk. mit W. nicht genügend beachtet scheint. Aus den Ziffern Preuners geht übrigens hervor, daß der Quotient $P_{H_2O} : P_{H_2}$ bei 1400—1500° gleich 1 wird, daß also dann die Oxydation des Fe und die Reduktion des Fe_3O_4 mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt. Je niedriger die Temperatur, um so kleiner wird der Quotient. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen ab, die reduzierende Wrkg. des H aber schneller als die oxydierende des H_2O. Das Fe wirkt rascher reduzierend, wenn es vorher längere Zeit mit Luft in Berührung gewesen ist. (Chemisch Weekblad **4**. 291—96. 4/5.) Leimbach.

A. G. Betts und **R. H. Sherry**, *Versuche über die Darstellung von Chloraten und Hypochloriten mit Rücksicht auf hohe Stromausbeuten.* Die Ggw. von Chromat erhöht bekanntlich die Ausbeute an Chlorat, doch ist dieser Zusatz seiner intensiven Färbung wegen zur elektrolytischen Darst. von Hypochlorit zu Bleichzwecken nicht angängig Deswegen sind die Verss. der Vff. darauf gerichtet, ein geeignetes Anoden- oder Kathodenmaterial für diese Zwecke zu finden. Bleisuperoxydanoden bewährten sich nicht, ebensowenig Pt-Elektroden unter Anwendung verschiedener Zusätze zum Elektrolyten. Schließlich wurde in Magnesium ein Kathodenmaterial gefunden, dessen Anwendung die Ausbeute erheblich steigert. Das Mg bedeckt sich nämlich mit einer Schicht von Oxyd oder Hydroxyd, das wie ein Diaphragma die Lsg. vor der Reduktion an der Kathode schützt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 340—45. März. [5/1.] Lab. of Anson G. Betts, Troy, N. Y.) Sackur.

J. Böeseken, *Die allotropen Phosphormodifikationen.* Mit Sicherheit sind nur zwei allotrope Modifikationen des P bekannt: 1. der *weiße, reguläre P*, D^{18}. 1,831. E. 44,77°. 2. Der *violette, anisotrope P*, D. 2,31—2,34. Der erste wird zur Reinigung im Vakuum bei 80° getrocknet und danach destilliert. Der zweite bleibt zurück, wenn man Handelsphosphor mit einem kräftigen Wasserstrom behandelt u. die helleren und feineren Teilchen abläßt. Zur weiteren Reinigung kocht man ihn einige Zeit mit konz. NaOH aus, dann mit verd. HNO_3, zum Schlusse wäscht man ihn mit k. W. und trocknet ihn im Vakuumexsiccator. Sein P-Gehalt ist 98,4 bis 99,6°/₀. W. und verd. Säuren außer HNO_3 verändern ihn nicht. Kochende HNO_3 (D. 1,25) oxydiert ihn halb zu Orthophosphorsäure, halb zu Unterphosphorsäure.

Der *scharlach- oder orangerote P* ist eine Art kolloidale Lsg. u. hält die Elemente des W. sehr hartnäckig fest. Zu seiner Darst. löst man 5 g weißen P in 100 g sd. frisch destilliertem PCl_3 auf und gibt 3mal je 5 g feingepulvertes $AlCl_3$ hinzu. Von der porösen orangeroten M. destilliert man das PCl_3 in einem trockenen CO_2-Strom ab und extrahiert die erkaltete M. mehrere Tage mit trockenem CS_2 zur Entfernung des weißen P. Das $AlCl_3$ konnte Vf. nur durch Zersetzung mit Eiswasser beseitigen, wodurch der P aber wasserhaltig wurde. Der *rote Handelsphosphor* ist ein Gemenge von viel violettem und wenig kolloidalem P, welch letzterer vermutlich aus dem violleten in der Hauptsache durch Wasseraufnahme entsteht. Er ist die Ursache des Feuchtwerdens des P und damit einer sekundären Zersetzung, bei der hygroskopische Stoffe entstehen. Entsteht bei der Zers. aber Phosphorwasserstoff, so kann Selbstentzündung eintreten. (Chemisch Weekblad **4**. 200—9. 6/4. [Jan.—März.] Groningen. 2. Chem. Lab. d. Reichsuniv.) Leimbach.

Ch. M. Van Deventer, *Über den Erstarrungsdruck bei Moissans Diamantendarstellung.* Durch Berechnung der verschiedenen Volumina, die Schale und Innere einer Eisenkugel bei der Abkühlung von Schmelzfluß bis zur völligen Erstarrung einnehmen müssen, findet Vf., daß für einen Teil des geschmolzenen Fe in der Tat der hohe Erstarrungsdruck zu bestehen scheint, den MOISSAN 1893 zur Erklärung der Diamantenbildung für die ganze M. angenommen hat. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Berechnung steht, daß sich die Diamanten nur im innersten Kern der Eisenmasse fanden. (Chemisch Weekblad **4.** 211—14. 13/4. [Febr.] Weltevreden.) LEIMBACH.

Binet du Jassonneix, *Über die Reduktion des Chromoxyds durch Bor und über die Darstellung der bestimmten Verbindungen CrB und Cr_2B_3.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 250—54. 20/3. — C. **1907.** I. 394 und 612.) DÜSTERBEHN.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Uranoxyduloxyd.* Um der Wrkg. der Kathodenstrahlen auf Metalle nachzugehen, haben Vff. die Unters. ihrer Wrkg. auf radioaktive Stoffe begonnen. Eine gewogene Menge Uranoxyduloxyd wurde auf die Anode des von den Vff. benutzten App. gebracht, die ebenso wie die Kathode aus Pt bestand. Zur Entfernung der letzten Gasreste diente ausgeglühte Holzkohle, zum Trockenhalten des Vakuums P_2O_5. Die durch ungefähr 1 Stunde dauernde Bestrahlung zum Glühen gebrachte M. wurde nach dem Abkühlen elektroskopisch mit einer gewogenen Menge desselben, aber unbestrahlten Präparats verglichen und erwies sich nun ungefähr 30% aktiver. Zum Teil erklärt sich die stärkere Aktivität der bestrahlten Substanz durch den Übergang von U_3O_8 in Uran. Darüber hinaus zeigt aber die Rechnung, daß das Uran selbst aktiver geworden ist. (Chemisch Weekblad **4.** 242—46. 20/4. [April.] Helder.) LEIMBACH.

George Mc P. Smith u. James R. Withrow, *Die elektrolytische Darstellung von Amalgamen.* Bei der gewöhnlichen elektrolytischen Darst. von Amalgamen reichert sich die Oberfläche an dem leichteren Amalgam an u. schützt so das Hg vor der weiteren Amalgamierung. Diesen Übelstand vermeidet SHEPHERD (Journ. of Physical Chem. **7.** 29; C. **1903.** I. 435) dadurch, daß er das Hg in ein poröses Gefäß tut und dieses die Oberfläche des Elektrolyten berühren läßt. Nach dieser Methode elektrolysieren die Vff. Lsgg. von Acetaten und Nitraten der Alkali- und Erdalkalimetalle und erhalten in guter Ausbeute feste Amalgame, und zwar mit je 1,3% Na, 1,5% K, 1,73% Ba; die Amalgame von Sr und Ca lassen sich nicht so leicht herstellen, weil sich die schwerlöslichen Hydroxyde abscheiden. Ebenso konnte von Li nur ein sehr verd. Amalgam erhalten werden. Die festen Amalgame des Na, K u. Ba sind sehr hart u. deutlich krystallinisch. Es scheint, als ob die Schwierigkeit bei der Herst. der festen Amalgame von Alkalien u. Erdalkalien mit fallendem At.-Gew. zunimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29.** 321—24. März 1907. [Juni 1906.] Univ. of Illinois, Urbana.) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Über die Verbindung von Bor mit Molybdän im elektrischen Ofen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 254—56. 20/3. — C. **1906.** II. 668.) DÜSTERBEHN.

Eugene P. Schoch u. Alcan Hirsch, *Elektrolytische Abscheidung von Nickel-Zink-Legierungen.* Bei der Elektrolyse eines Bades, das Nickel- u. Zinksalze gel. enthält, wird gleichzeitig Ni und Zn abgeschieden, obwohl das Zn die viel größere Zersetzungsspannung besitzt. Zur Aufklärung wurde eine größere Reihe von Verss. angestellt, bei denen die Stromstärke und die Zus. der Lsg. variiert wurden. Die

Temperatur betrug 25°, die Natur der Elektrolytlsg. wird nicht mitgeteilt. Als Kathode dienten Bleiplatten, von denen die niedergeschlagenen Legierungen durch Schwefelsäure gut abgelöst werden konnten. Zu ihrer Analyse wurde das Ni mit KCN titriert unter Anwendung von Silberjodid als Indicator, und das Zn in einer zweiten Probe vom Ni durch NaOH getrennt und dann in saurer Lsg. mit Ferrocyankalium titriert. Die Versuchsreihen ergaben, daß die Menge des Zn in der abgeschiedenen Legierung mit dem Gehalt des Elektrolyten an Zn und der Stromdichte zunimmt, u. daß das Verhältnis Zn : Ni in der Legierung 4,5—14mal größer ist als in der Lsg. Besonders die letzte Erscheinung bedarf noch weiterer Aufklärung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 314—21. März 1907. [10/12. 1906.] Chem. Lab. Univ. of Texas.) SACKUR.

Theodore William Richards und **George Shannon Forbes.** *Über Energieänderungen, die bei der Verdünnung von Zink- und Cadmiumamalgamen auftreten.* In Fortsetzung der Arbeit von RICHARDS u. LEWIS (Ztschr. f. physik. Chem. **28**. 8; C. **99**. I. 582) werden mit großer Präzision die Potentiale verschiedener Zinkamalgame untereinander und verschiedener Cadmiumamalgame untereinander gemessen. Um die Konzentrationen genau definieren zu können, werden zunächst die *DD. von Zn- u. Cd-Amalgamen* bei 20° gemessen u. die Kontraktion bestimmt, die beim Mischen mit Hg eintritt.

Die Potentialmessungen werden sehr sorgfältig ausgeführt, und die Resultate sind auf 0,00001 Volt genau. Zur Darst. der Amalgame wird von Zn- u. Cd-Präparaten ausgegangen, die für At.-Gew.-Bestst. verwendet worden waren. Die Messung der Potentiale geschieht bei 23° und ebenso wie die Darst. der Amalgame unter vollständigem Ausschluß des Luftsauerstoffs. Das trockene Zn oder Cd wird gewogen, dann unter verd. NH_3-Lsg. mit einer gewogenen Menge Hg geschüttelt. Der in der Fl. gelöste Anteil von Zn, resp. von Cd wird durch Titration mit Ferrocyankaliumlsg. bestimmt. Die konzentrierteren Zinkamalgame geben wesentlich kleinere Potentiale, als sich nach der NERNSTschen Formel berechnet, die konz. Cadmiumamalgame zu große, u. zwar betragen die Abweichungen vom theoretischen Wert in beiden Fällen bis zu 5%. Werden diese Abweichungen als Ordinaten gegen die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen, so erkennt man, daß die Abweichungen mit zunehmender Verdünnung Null werden. Tatsächlich zeigt die Unters. sehr verd. Amalgame (ca. 0,014% Zn, resp. Cd) völligen Anschluß an die Gasgesetze. Hier stimmen berechnete u. beobachtete Potentiale bis auf ca. 0,03—0,04% überein, die genaueste bisherige Bestätigung der Gültigkeit der Gasgesetze.

Der Temperaturkoeffizient der Cd-Amalgamketten wird durch Messung der Potentialdifferenzen von 4 Paaren bei 30°, 15° u. 0° bestimmt. Die Einzelwerte stimmen sehr gut überein, der Mittelwert (bezogen auf die bei 0° beobachteten Potentiale) ist 0,003 66, also praktisch identisch mit dem Druck-Temperaturkoeffizienten eines idealen Gases.

Die direkte Messung der Verdünnungswärmen der Amalgame geschieht in einem im Original näher beschriebenen Kalorimeter, das mit einer Scheidewand versehen ist. In die eine Hälfte kommt das Zn- oder das Cd-Amalgam, in die andere Hg. Durch Hochziehen der Scheidewand tritt Vermischung ein, u. die Wärmeabsorption dabei wird gemessen. Beim Verdünnen eines ca. 0,09%ig. Zn-Amalgams tritt eine Wärmeabsorption von 52 Joule pro g-Atom Zn ein. Dagegen wurde beim Verdünnen eines 3%ig. Cd-Amalgams nicht die geringste Temperaturänderung beobachtet. Die HELMHOLTZsche Formel liefert in beiden Fällen sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen der Verdünnungswärmen u. Temperaturkoeffizienten.

Was die Abweichung von den Gasgesetzen bei den konzentrierteren

Amalgamen betrifft, so werden sie durch die CADYsche Formel, wonach in bekannter Nomenklatur $v \pi F = R T \ln v_2/v_1 + U$ ist, durchaus nicht genügend erklärt. Die Abweichungen sind größer. Die möglichen Ursachen werden eingehend erörtert. Bei den Cd-Amalgamen könnte der zu hohe Wert einem abnorm hohen osmotischen Druck des Cd entsprechen (dahin deuten auch RAMSAYs Dampfdruckmessungen), oder es könnte eine Verb. des Cd mit dem Lösungsmittel Hg vorliegen. Weitere Arbeiten sollen Aufklärung bringen. Bei den Zn-Amalgamen scheint alles für die Annahme zu sprechen, daß die gemessenen Werte wegen teilweiser Polymerisation des Zn zu niedrig sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 683—752. 9/4. 1907. [Juni 1906.] HARVARD-College. Chem. Lab.) BRILL.

Organische Chemie.

Léo Vignon, *Farbe und Ionisation.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 273 bis 279. 20/3. — C. **1907**. I. 942.) DÜSTERBEHN.

D. Vorländer, *Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen.* Substanzen, die beim Schmelzen oder Erstarren krystallinisch-flüssig werden, sind sehr zahlreich besonders unter den Benzolderivaten (z. B. bei Carbonsäuren, Estern, Phenoläthern, Ketonen, Aminen, Azinen, Arylidenaminen, Azo- und Azoxyverbb.). Daß das Auftreten einer krystallinisch-fl. Phase neben der amorph-fl. mit der Konstitution im Zusammenhang steht, hat Vf. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 803; C. **1906**. I. 1245) gezeigt. Es werden folgende Faktoren als Bedingung dieser Erscheinung nachgewiesen: Alphylierung und Acylierung der Hydroxyle, Gruppen, Ggw. ungesättigter Gruppen, wie C=O, C=C, C=N, N=N und andere, Parastellung der Gruppen o-Alphyl, o-Acyl, C_6H_5, C=O etc.

Für das Auftreten zweier isomerer krystallinisch-fester Modifikationen fehlen bisher noch die konstitutiven Beziehungen völlig, wenngleich z. B. das Auftreten zweier fester Modifikationen im HgJ_2 und Methylenjodid und von verschieden fl. Zuständen im AgJ offenbar durch den gemeinsamen Gehalt an J hervorgerufen sind. Das Auftreten zweier fester Isomeren kann mit dem V. der krystallinisch-fl. Phase auch insofern in Parallele gestellt werden, als die B. der labilen krystallinischen Modifikation im fl. wie im festen Zustand durch Unterkühlung der Substanzen erfolgt. Vf. hat unter den Verbb., die ihrer Konstitution nach krystallinisch-fl. sein könnten, einige gefunden, die zwei feste Modifikationen geben, so daß es scheint, als ob die fehlende krystallinisch-fl. Form durch eine zweite krystallinisch-feste Form ersetzt würde.

Zwei krystallinisch-feste Modifikationen bilden: *p-Nitrodiphenyl* an unterkühlten Tropfen in dünner Schicht. — *p-Nitroacetophenon.* — *p-Nitrosodimethylanilin.* Form I. (tafelig) wandelt sich langsam beim Erwärmen in die prismatische Form II. um. — *p-Azoxyphenoxyessigsäureäthylester.* Darst. aus p-Nitrophenoxyessigester und Zn-Staub. — *p-Azoxyacetophenon* undeutlich. — *p-Azoxybenzolsulfosäureäthylester.* Darst. aus p-nitrobenzolsulfosaurem Ag und Jodäthyl und Reduktion mit Zinkstaub. Die Umlagerung von Form I. in Form II. erfolgt erst beim Erkalten der erstarrten M. — *p-Aminoazobenzol.* Form I. strahlig; Form II. tafelig. — *p-Dimethylaminoazobenzol.* — *p-Methoxydimethylaminoazobenzol.* — *p-Acetylaminozimtsäureäthylester.* Sehr kleine Tropfen erstarren in Sphärokrystallen, die beim Erwärmen in Form II. übergehen. — *Anisal-p-chloranilin.* Form I. ist tafelig und geht nahe dem F. von Form II. in die prismatische Form II. über. — *Anisalchinaldin.* Sphärokrystalle gehen deutlich in tafelige Prismen über. — *Produkt aus 1 Mol. Isatin + 1 Mol. p-Anisidin.* — *Anisalphenylhydroxylamin.* — *Bensal-*

anisylhydroxylamin. — *Produkt aus 1 Mol. 1,2-Kresolmethyläther-5-aldehyd + 1 Mol. p-Aminoacetophenon-(1 H_2O).* Form I. sphärokrystallinisch; Form II. tafelig. — *Hydrochinondiacetat.* Form I. (klare, tafelige M.) geht beim Erwärmen in Form II. (strahlig-faserig) über. — *p-Dimethoxybenzophenon.* Form I. nadelig; Form II. tafelig. — *Dibenzoat von p-Dioxybenzophenon.* — *p-Oxyacetophenonbenzoat.* — *Dibenzoat von p-Oxybenzal-p-oxyacetophenon.* — *Azin des β-Naphtholäthyläther-α_1-aldehyds.*

Die Auffindung der verschiedenen festen Formen erfolgt am besten mit Hilfe des heizbaren LEHMANNschen Polarisationsmikroskops. Man unterkühlt die amorph-fl. Schmelze und läßt krystallisieren, erwärmt dann die entstandene Form I. vorsichtig am Rande der Krystallmasse bis nahe zum Schmelzen, um den Übergangspunkt in die II. krystallinische Form zu treffen. Die Schmelze ist vor dem Unterkühlen in möglichst dünner Schicht auszubreiten; die Umwandlung kann dann häufig mit bloßem Auge verfolgt werden.

Zwei krystallinisch-feste Phasen, eine krystallinisch-flüssige und eine amorph-fl. Phase geben außer *Anisal-p-aminobenzoesäure* noch die folgenden Verbb.: *p-Azoxyanisol.* Bei der üblichen Darstellungsmethode durch Erhitzen von p-Nitroanisol mit Natriummethylatlsg. im Autoklaven bei 110° erhält man neben p-Azoxyanisol auch viel (bei Verwendung entwässerten Methylalkohols ausschließlich) *p-Azoanisol* (braunorange, F. 165°). Dagegen erhält man p-Azoxyanisol rein durch 2—3-stdg. Kochen einer Lsg. von 10 g Nitroanisol, 6 g Na in 60 ccm wasserfreiem Methylalkohol. Erhitzt man das reine gelbe p-Azoxyanisol auf einem Uhrglas zum Schmelzen, verteilt die Schmelze in Tropfen und läßt in einer Kältemischung erkalten, so erhält man die isomere weiße Verb. Sie schm. zur krystallinisch-fl. und dann zur amorph-fl. Form. — Analog verhalten sich: *p-Anisalanisylhydroxylamin, p-Anisalphenetylhydroxylamin, p-Nitrobenzal-p-phenetidin, p-Azophenolbenzoat* und *p-Azophenoläthylcarbonat*

Drei krystallinisch-feste Phasen, eine krystallinisch-flüssige und eine amorph-fl. Phase bildet das *Kondensationsprodukt aus p-Aminozimtsäureäthylester und 1,2-Kresolmethyläther-5-aldehyd.*

Drei krystallinisch-feste, zwei krystallinisch-flüssige und eine amorph-fl. Phase bildet der *p-Azoximtsäureäthylester.* Darst. aus p-Aminozimtsäureester mittels der Kupferoxydulrk. Einzelheiten über die verschiedenen Umwandlungen dieser merkwürdigen Substanz müssen im Original nachgelesen werden. Die sämtlichen 6 festen und fl. Formen derselben sind nach Ansicht des Vfs. auch chemisch als Isomere aufzufassen.

Bezüglich der Einzelheiten über Darst. und Eigenschaften der neuen Substanzen vgl. die Halleschen Dissertationen von HANSEN, HUHNE, WILKE und WOLFERTS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1415—32. 18/4. [11/2.*] Halle a. S. Chem. Inst. der Univ.) BRILL.

Julius Meyer, *Über die Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole.* Die Verseifung der Fette ist trotz ihrer technischen Wichtigkeit nur wenig vom physikalisch-chemischen Standpunkte untersucht worden. Als Vorstudie erwies es sich als notwendig, die Spaltung von Estern des *Glykols*, des einfachsten zweiwertigen A., zu verfolgen.

Die *Verseifung des Diacetats* verläuft in 2 Stufen; jeder einzelnen kommt eine bestimmte Geschwindigkeitskonstante, k_1 u. k_2, zu. Da der Halbester relativ leicht rein darzustellen ist, so konnte seine Spaltung, und somit die Geschwindigkeitskonstante k_2, direkt ermittelt werden. Die Verss. wurden in $^1/_{100}$-, und $^1/_{50}$-n. HCl bei 25° ausgeführt. Die Verseifung verläuft monomolekular, und die Konstante ist der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen proportional. Der Reaktionsverlauf wurde durch

Titration der Essigsäure mittels Barytwasser verfolgt. Auch die Verseifung des Diacetats hatte einen scheinbar monomolekularen Verlauf, während die Theorie die Abhängigkeit von den beiden einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, k_1 und k_2, voraussagt. Durch ein im Referat nicht kurz wiederzugebendes Rechenverf. wurde aus der gemessenen Gesamtgeschwindigkeit und der Konstante k_2, die ja durch die Verseifung des Halbesters bekannt war, die Konstante k_1 berechnet. Es ergab sich, daß k_1 ziemlich genau doppelt so groß wie k_2 und ebenfalls den H'Ionen proportional ist. Ob diese einfache Beziehung zwischen den beiden Konstanten allgemeine Bedeutung für ähnliche Folgerkk. besitzt, soll weiter untersucht werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 186—90. 3/5. [9/4.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) SACKUR.

Ad. Grün und **P. Schacht**, *Zur Synthese der Fette*. 1. Mitteilung: *Symmetrische Glyceride*. Vff. haben in Fortsetzung der früheren Unters. (GRÜN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2284; C. **1905**. II. 454) eine Reihe von symmetrischen Di- und gemischten Triglyceriden synthetisch dargestellt und dabei einiges prinzipiell Neue gefunden: 1. Die Fettsäuren geben bei Einw. von Glycerindischwefelsäure um so geringere Ausbeuten an Diglyceriden, je kleiner ihr Mol.-Gew. ist, da anscheinend die betreffenden Glyceride sofort mit den freien SS. zu Additionsverbb. (sauren Estern) zusammentreten. So konnten Vff. als Hauptprod. die Verbindung $[C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})_2 + 2C_{13}H_{27} \cdot COOH]$ isolieren. — 2. Betreffs der „isomeren Modifikationen", die in den erstarrten Schmelzflüssen von Glyceriden (Tristearin) mit doppeltem Schmelzpunkt vorliegen sollen, haben Vff. bei drei gemischten Triglyceriden gefunden, daß jedes in zwei Formen entsteht. Von diesen ist die eine ll. u. hat einen tieferen F.; die andere ist wl. u. hat einen höheren, bezw. doppelten F. Die niedrigschm. Verb. läßt sich durch Impfen allmählich in die höherschm. umwandeln, doch ist das Umgekehrte nicht möglich. Daher wird vorläufig die höherschm. als stabile, die niedrigschm. als labile bezeichnet. Nach dem Erstarren zeigen früher doppeltschm. Triglyceride nur noch einen F., entweder nur den höheren oder nur den tieferen. Doch erfolgt die Umwandlung in die labile Form bisweilen nur vorübergehend. Ob die Verschiedenheit von labiler und stabiler Form auf Polymerie beruht, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden, da Mol.-Gew.-Bestst. teils das einfache, teils das doppelte Mol.-Gew. ergaben. — 3. Auch bei einem Diglycerid (*α*-Dilaurin) u. einem unsymmetrischen Triglycerid (*α*-Laurodimyristin) haben Vff. zwei Formen gefunden, jedoch trat je nach der Temperatur u. dem Wege der Darst. je nur eine Form allein auf. — Die flüssige wurde durch Einimpfen der festen allmählich auch fest.

Experimentelles: Die Darst. der Diglyceride geschah nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode mittels *Glycerindischwefelsäure*. — $C_3H_5(OH)(OSO_3)_2Ba + 2H_2O$, l. in W., unl. in A. — $C_3H_5(OH)(OSO_3 \cdot K)_2$, wl. — *α-Distearin*, $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})(OH)(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})$. — Darst. u. Eigenschaften wurden schon früher (l. c.) angegeben. F. der frisch umkrystallisierten Substanz 76°, nach mehreren Monaten 74,5°. — *β-Aceto-α-distearin*, $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})$, entsteht quantitativ aus Distearin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei vierstdg. Erhitzen. Kryställchen, F. 56,5°, ll. in Ä. u. Chlf., wl. in A. Wird im Vakuum durch Licht nicht zers. — *β-Oleo-α-distearin*, $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})$, entgegen KREIS u. HAFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2766; C. **1903**. II. 895) dargestellt durch 6-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Distearin und Ölsäureanhydrid auf 170° unter 20—25 mm Druck und Durchleiten von CO_2. Kleine Krystalle, F. (kurz nach der Darst. krystallisiert) 42°, nach einem Jahre 41 u. 55°, nach dem Erstarren 42°; ll. in Ä., l. in A. — *β-Lauro-α-distearin*, $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})$, dargestellt durch 8-stdg. Erhitzen gleicher Ge-

wichtsteile α-Distearin u. Laurinsäureanhydrid (F. 42°) auf 150° unter Durchleiten von CO_2. Um überschüssiges Anhydrid in Laurinsäure überzuführen, wurde das Reaktionsprod. auf W. geschmolzen. Durch Umkrystallisieren aus A. und dann (30—35-mal) aus Ä. wurden die beiden Formen des β-Lauro-α-distearins erhalten: a) Labile Form, kleine Kryställchen, F. frisch krystallisiert 53,5°, nach dem Erstarren 52,5°; sll. in Chlf., Ä. u. Bzl., l. in A., in allen organischen Lösungsmitteln weit leichter l. als die stabile Form, in die sie sich durch mehrmaliges Impfen, sehr langsam anscheinend auch beim Liegen, umwandeln läßt. — b) Stabile Form, Krystalle, F. nach dem Krystallisieren 56,5 und 68,5°, nach dem Erstarren 66,5°, alsdann nach mehreren Wochen krystallisiert 56,5 u. 66,5°, sll. in Chlf., l. in Ä., wl. in Bzl., swl. in h. A.; läßt sich nicht in die labile Form umwandeln. — *β-Myristo-α-distearin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})$, analog wie die vorige Verb. aus α-Distearin und Myristinsäureanhydrid (F. 51,5°) dargestellt. Die beiden Modifikationen wurden zuerst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ä. getrennt u. dann aus Ä., Chlf., Bzl. etc. weiter fraktioniert (im ganzen 35—40-mal). — a) Labile Form, kleine Körnchen, F. 57°, nach dem Erstarren 55,5°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in A., in allen Medien leichter l. als die stabile Form. Durch Einimpfen der letzteren tritt doppeltes Schmelzen bei höherer Temperatur ein. — b) Stabile Form, sehr feine, glitzernde Nädelchen, F. 58,5 u. 65°; nach dem Erstarren nur 58,5°, alsdann nach dem Umkrystallisieren aus Ä. wieder 57 und 65°, l. in Chlf. u. Ä., wl. in Bzl. u. Lg., fast unl. in A.; läßt sich nicht durch Impfen in die labile Form umwandeln. Bei manchen Krystallen war der F. 2—3° tiefer, um nach einigen Tagen wieder normal zu werden.

α-Dimyristin, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(OH)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})$, wird, wie beim Dipalmitin früher (l. c.) beschrieben, aus Glycerindischwefelsäure u. Myristinsäure zu 40—46% erhalten, während die Hauptmenge mit der Myristinsäure verbunden ist (s. unten) und von dieser erst auf besonderem Wege getrennt werden muß. Krystalle, F. aus A. oder Ä. 63°, aus Amylalkohol 65°, nach längerem Liegen 62,5°, nur in Lg. wl., sonst ll. — *Additionsverb. von α-Dimyristin und Myristinsäure*, $[C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(OH)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27}) + 2C_{13}H_{27}\cdot COOH]$, krystallisiert aus A. bei der Darst. des Dimyristins erst nach diesem aus. Kryställchen, F. aus A. oder Ä. 53,5°, aus Amylalkohol 55°, viel leichter l. als α-Dimyristin; sehr beständig, da es sich trotz 20-maligen Umkrystallisierens nicht spaltete. — *β-Aceto-α-dimyristin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})$, dargestellt durch 4-stdg. Erhitzen von in Essigsäureanhydrid gel. α-Dimyristin (aus Dichlorhydrin u. Myristinsäure) mit Na-Acetat. Krystallisiert aus Ä. zum Teil in schönen, glashellen Nadeln, F. 41,5°, nach mehreren Monaten F. 46,5°, zum Teil in undeutlichen, kugeligen Krystallen, F. 46,5°. — *β-Lauro-α-dimyristin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})$. α-Dimyristin (aus Dichlorhydrin) wurde mit der berechneten Menge Laurinsäurechlorid schwach erwärmt, dann $^1/_2$ Stde. stehen gelassen u. schließlich bis zur Beendigung der Rk. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Triglycerid wurde aus der Chlf.-Lsg. mittels eiskaltem A. gefällt u. aus Ä. umkrystallisiert. Mikrokrystalline Körnchen, F. 46,5°. Aus der Mutterlauge wurde eine noch nicht näher untersuchte Substanz vom F. 36,5° (zweite Modifikation?) gewonnen.

α-Dilaurin, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(OH)(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})$. a) Aus Glycerindischwefelsäure und Laurinsäure nach dem früher (l. c.) erwähnten Verf. dargestellt und in der beim α-Dimyristin beschriebenen Weise isoliert, entsteht die flüssige Modifikation, sll., außer in A.; Ausbeute 34,5%. — b) Aus α,α-Dichlorhydrin (F. 174°) und K-Laurinat in berechneten Mengen durch neunstdg. Erhitzen auf 140—150° dargestellt, — vgl. Guth (Ztschr. f. Biologie **44**. 78; C. **1903**. I. 133) u. Krafft (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4339; C. **1904**. I. 433) — entsteht direkt die feste Modifikation, die aus dem Reaktionsgemisch mit absol. Ä. extra-

hiert wird; Ausbeute 81%. Fällt beim Umkrystallisieren aus Lg., Bzl., Ä., A. oder Chlf. auch in der Kälte zunächst stets als Öl aus, das erst später erstarrt. Im Eisschrank entstehen jedoch nach mehreren Wochen direkt sphärische Nadelaggregate, F. 55°, in allen Medien schwerer l. als die fl. Modifikation. Letztere lieferte nach dem Impfen Krystalle vom F. 57°, die wahrscheinlich mit der festen Modifikation (F. 55°) identisch sind. — Die Einw. von Myristinsäurechlorid auf α-Dilaurin (aus α,α-Dichlorhydrin, F. 55°) geschah analog wie oben beschrieben, doch wurde ein doppelter Überschuß des Säurechlorids angewandt und das Prod. auf W. geschmolzen. Durch sehr mühsames Fraktionieren aus Ä., Chlf.-A. u. zuletzt aus A.-Ä. wurde zunächst die wl. stabile Modifikation des β-Myristo-α-dilaurins, dann eine geringere Menge der leichter l. labilen Modifikation und zuletzt auf Zusatz von mehreren Volumen A. Laurodimyristin, der Menge nach die Hälfte, abgeschieden u. fast quantitativ getrennt: *β-Myristo-α-dilaurin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})$: a) Labile Form, Tafeln oder Schuppen, F. 32°, sll. Durch Einimpfen der stabilen Form in die äth.-alkoh. Lsg. erfolgt allmählich Umwandlung und doppeltes Schmelzen. — b) Stabile Form, mikrokrystallinisches Pulver, unter der Lupe sphärische Aggregate. F. 39,5° (der erste F. ist undeutlich). In allen Medien weniger l. als die labile Form, durch deren Einimpfung keine Umwandlung erzielt wird. — *Laurodimyristin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})_2$. Das aus der äth. Mutterlauge der β-Myristo-α-dilaurine (s. o.) auf Zusatz von A. ausfallende Öl wurde mit A. ausgekocht u. wiederholt aus äth. Lsg. mit A. gefällt. Gelbes Öl (bei Zimmertemperatur), in Ä. und Chlf. leichter, in A. schwerer l. als obige Myristodilaurine. Durch Einimpfen des festen α-Lauro-α,β-dimyristins (F. 43,5°, nach dem Erstarren 40°) fallen Krystalle aus, deren F. bis 36° steigt. — Einw. von Stearinsäurechlorid auf α-Dilaurin. Das Dilaurin (F. 55°) wurde mit dem $1^1/_2$-fachen Überschuß des Säurechlorids einige Minuten auf dem Wasserbade, dann $^1/_2$ Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das Prod. auf W. geschmolzen u. in Chlf.-A. gelöst. Nach 48 Stdn. krystallisiert ca. $^1/_4$ des Gelösten als α-Lauro-α,β-distearin aus, während aus dem Filtrate β-Stearodilaurin erhalten wurde. — a) *β-Stearodilaurin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})$, mußte zur Reindarst. aus Chlf.-Lsg. öfters mit eiskaltem A. gefällt u. dann aus viel h. A., zuletzt aus Ä. umkrystallisiert werden. Kryställchen, F. 37,5°, in organischen Lösungsmitteln weniger l. als β-Myristo-α-dilaurin. — b) *α-Lauro-α,β-distearin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$, trotz vielfachen Umkrystallisierens noch nicht ganz rein erhalten; F. 52,5°, nach längerem Lagern 49,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1778—91. 27/4. [2/4.] Zürich. Univ.-Lab.) HAHN.

Ad. Grün und **E. Theimer**, *Zur Synthese der Fette.* II. Mitteilung: *Unsymmetrische Glyceride und deren Abbau.* Die Unters. bezweckte, den im vorst. Referat beschriebenen symm. gemischten Triglyceriden (besonders den in zwei Formen auftretenden) die unsymm. zum Vergleich an die Seite zu stellen. Letztere konnten leicht aus den Fettsäureestern des α-Monochlorhydrins dargestellt werden, doch waren diese Ester aus Chlorhydrindischwefelsäure u. Fettsäuren recht schwer rein zu erhalten, da sich bei der Darst. der Chlorhydrindischwefelsäure unter Abspaltung von HCl immer etwas Glycerindischwefelsäure bildet, die dann weiterhin mit den Fettsäuren unter B. von Diglyceriden, die von den Chlorhydrinestern nur mühsam getrennt werden konnten, reagiert. Bei den hier dargestellten Di- u. Triglyceriden wurde das „doppelte Schmelzen“ sehr selten beobachtet, jedoch mehrfach der F. ganz reiner Verbb. nach längerem Lagern tiefer oder höher gefunden als wie kurz nach dem Umkrystallisieren.

Die Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunktsverhältnissen, sowie das Auftreten mancher Glyceride in zwei Formen weisen darauf hin, daß man die Kon-

stitution der aus den natürlichen Fetten isolierten gemischten Glyceride unmöglich bloß durch Vergleich mit synthetisch dargestellten aufklären kann, sondern daß dazu ein systematischer Abbau erforderlich ist. Dieser Abbau läßt sich anscheinend mittels *Schwefelsäure* (nicht mittels Alkali, vgl. MARCUSSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3466; C. **1906**. II. 1813) durchführen, wobei zunächst die α-ständigen Acyle abgespalten werden, während der dritte Säurerest (in β-Stellung des Glycerins) intakt bleibt. So wurde aus Distearochlorhydrin β(?)-Monostearin u. als Hauptprod. Monostearochlorhydrin erhalten. Letzteres soll als Ausgangsprod. zur Darst. dreifach gemischter Triglyceride dienen.

Experimentelles: *Distearochlorhydrin*, $C_3H_5(Cl)(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$, dargestellt aus α-Chlorhydrindischwefelsäure und der berechneten Menge einer Lsg. von 1 Teil Stearinsäure in 2 Tln. konz. H_2SO_4 durch 3-stdg. Erwärmen auf 70°. Die Reaktionsprodd. wurden auf einem besonderen Wege isoliert und getrennt. Neben etwas Distearin wurde das Hauptprod. durch Krystallisieren aus Ä. in Form weicher Körnchen und dann aus A. in Drusen gewonnen; F. krystallisiert 56°, nach dem Erstarren 41°; ll. in Chlf. und Ä., l. in Lg. u. A. Infolge der sehr festen Bindung des Cl im Distearochlorhydrin ließ sich dieses für sich weder durch Ag_2O, noch durch Ag_2CO_3 abspalten, während durch Einw. eines zweifachen Überschusses von benzolischem NH_3 im Rohr bei 140° das sekundäre, nicht das primäre Amin entstand. Um das Halogen durch OH zu ersetzen, also *β-Distearin* zu gewinnen, mußte die Substanz mit $AgNO_3$ innig gemengt 7 Stdn. im H-Strom auf 120° erhitzt werden. Das Reaktionsprod. wurde mit Ä. extrahiert und der Rückstand mit Chlf. mehrfach ausgekocht. Krystallisiert aus viel h. A. in schönen, seidenglänzenden Blättchen, F. 78,2°, nach mehreren Tagen F. 77,5° (nach GUTH, l. c., 74,5°).

α-Aceto-α,β-distearin, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$, dargestellt durch 5-stdg. Erhitzen von Distearochlorhydrin, Ag-Acetat und Eg. auf 140° im Rohr. Drusen (aus A.), F. 44°, nach mehreren Wochen 48°. — *α-Lauro-α,β-distearin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$. Der Ersatz des Halogens im Distearochlorhydrin durch Acyle geht bei Einw. der K-Salze der betreffenden SS. glatt von statten, wenn man die Komponenten im CO_2-Strom 6 Stdn. auf 175—180° erhitzt und das Reaktionsprod. von den K-Salzen mittels absol. Ä. trennt. Aus A. lockere Kryställchen, aus Ä. dichte Körner, F. 49°, nach dem Erstarren F. 47°. — *α-Myristo-α,β-distearin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$, wurde analog der vorigen Verb. dargestellt und wiederholt aus äth. Lsg. mittels A. gefällt. Aus Ä. dichte Knollen, aus A. kurze Nadeln, F. 52 und 62°, nach dem Erstarren 59°; in den Fettlösungsmitteln ll., doch schwerer als die vorige Verb.

Dimyristochlorhydrin, $C_3H_5(Cl)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})_2$. Bei der Darst. aus α-Chlorhydrindischwefelsäure (vgl. oben) entstand Dimyristin als Nebenprod. u. vom Hauptprod. konnte nur ein Teil durch häufiges Umkrystallisieren aus A. u. Absaugen bei —10° rein erhalten werden; Krystalle, F. 27—29°. Leichter erhält man es durch Erwärmen von α,β-Dimyristin mit einem Überschuß von Thionylchlorid auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren aus Lg. Sehr weiche Krystalle, F. 29°, viel leichter l. als das analoge Stearinsäurederivat. — *α,β-Dimyristin*, $C_3H_5(OH)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})_2$, dargestellt aus Dimyristochlorhydrin u. $AgNO_3$ analog wie oben, aus den Ag-Salzen mit Chlf. isoliert u. wie oben mittels Lg. gereinigt. Krystalle, F. 64,5°, nach mehreren Monaten 62,5° (kurz nach dem Erstarren 50°, 1 Tag später 60°.) In der Mutterlauge ließ sich als Nebenprod. *2-Nitrodimyristopropandiol* durch die Nitrolsäurerk. nachweisen. — *α,α-Dimyristin*, $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})(OH)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})$, dargestellt (vgl. GUTH, l. c.) durch 10-stdg. Erhitzen von α,α-Dichlorhydrin u. myristinsaurem K auf 150°, Extrahieren des Reaktionsprod. mit absol. Ä. u. Umkrystallisieren aus Amylalkohol. Krystalldrusen, F. 55 und 61°, nach dem Erstarren nur 61°, nach mehreren Monaten 59°, ll. in Ä. u. h. A., wl. in Lg.

α-Lauro-α,β-dimystin, $C_3H_5(O·CO·C_{11}H_{23})(O·CO·C_{13}H_{27})_2$, analog wie oben aus Dimyristochlorhydrin u. K-Laurinat gewonnen; Körnchen aus Ä., Nadeln aus A.; F. 45°, nach mehreren Wochen 43,5° (Schmelzfluß 42,5, bezw. 40°). — *Dilaurochlorhydrin*, $C_3H_5(Cl)(O·CO·C_{11}H_{23})_2$, analog wie oben aus Chlorhydrindischwefelsäure u. Laurinsäure dargestellt, doch mußten die Versuchsbedingungen in einigen Punkten wesentlich abgeändert werden (vgl. das Original). Aus alkoh.-äth. Lsg. bei —10° erhält man sehr weiche Drusen oder Körnchen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen; F. 24°, wl. in A., sonst sll. — *α-Myristo-α,β-dilaurin*, $C_3H_5(O·CO·C_{13}H_{27})(O·CO·C_{11}H_{23})_2$, dargestellt durch 10-stdg. Erhitzen von Dilaurochlorhydrin und K-Myristinat im CO_2-Strom auf 150°. Körner aus Ä. und Lg., Nadeln aus A., F. 41°, nach dem Erstarren 36,5°. — *α-Stearo-α,β-dilaurin*, $C_3H_5(O·CO·C_{17}H_{35})(O·CO·C_{11}H_{23})_2$, wurde aus Dilaurochlorhydrin u. K-Stearat bei 150° nahezu quantitativ erhalten. Feine Kryställchen aus A., F. 46°, nach dem Erstarren F. 44°.

Diglyceride: Diese entstehen bei der Darst. der Chlorhydrinester der betreffenden Fettsäuren als Nebenprodd. (s. o.) und sind wahrscheinlich symmetrisch gebaut. — *Distearin*, $C_{39}H_{76}O_5$, Kryställchen, F. 77,6°, nach mehreren Monaten 76°. — *Dimystristin*, $C_{31}H_{60}O_5$, zu Drusen vereinigte Nädelchen, F. 65°, nach mehreren Monaten 62,5° (nach dem Erstarren 64,5, bezw. 60°). — *Dilaurin*, $C_{27}H_{52}O_5$, Drusen von Nadeln (aus Lg.), F. 56,5°.

Der *Abbau von Distearo-α-chlorhydrin durch 98%ige Schwefelsäure* gelang durch 2-stdg. Erwärmen auf 70°, und es ließen sich als Abbauprodd. *Stearinsäure*, *Monostearin* (radial vereinigte, dicke Nadeln, wl. in Ä., F. 80°, nach dem Erstarren F. 74°) und *Monostearochlorhydrin*, $C_3H_5(OH)(O·CO·C_{17}H_{35})(Cl)$, weiche, mikrokrystalline M., isolieren. Betreffend der Trennungsmethode muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1792—1801. 27/4. [2/4.] Zürich. Univ.-Lab.) Hahn.

Brov Holmberg, *Über Ester der Orthotrithioameisensäure.* Wie Thioglykolsäure sich leicht mit Ameisensäure, Äthylformiat oder Formamid kondensiert unter B. von Methintrithioglykolsäure, $(HOCO·CH_2·S)_3CH$ (vgl. S. 1617), so kondensieren sich auch Äthyl- und Phenylmercaptan, überhaupt *Mercaptane* wohl allgemein, *mit Ameisensäurederivaten* zu Estern der Orthotrithioameisensäure, $(R·S)_3CH$. Mit Oxalester trat keine Kondensation des Äthylmercaptans ein.

Orthotrithioameisensäureäthylester, $C_7H_{16}S_3 = (C_2H_5S)_3CH$; besser als die Darst. aus Äthylmercaptan, Natriumäthylat, absol. A. und Chlf. — das Rohprod. enthält hier hauptsächlich einen unter 12 mm Druck sich bei 128° zers. Körper — ist die Darst. aus 20 g Äthylmercaptan und 12 g Ameisensäureester beim Sättigen mit HCl unter Kühlung; der Ester entsteht auch aus freier Ameisensäure und Äthylmercaptan mit HCl unter Kühlnng oder (neben Äthylsulfid) aus Formamid, Äthylmercaptan u. wenig konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Farbloses, ziemlich unangenehm riechendes Öl, Kp_{21}. 133°, Kp_{19}. 119°, Kp_{16}. 116°; $D^{20}{}_4$. 1,053; sehr beständig gegen Alkali, kann ohne nennenswerte Zers. mit 40%ig. KOH oder gesättigtem Natriumalkoholat erhitzt werden; wird beim Erhitzen mit HCl schnell hydrolysiert; wird von SO_2Cl_2 oxydiert unter B. von Äthyldisulfid; gibt mit $KMnO_4$ und verd. H_2SO_4 *Methylendiäthylsulfon*, $(C_2H_5·SO_2)_2CH_2$, F. 104°; gibt mit Bromwasser Dibrommethylendiäthylsulfon, $(C_2H_5·SO_2)_2CBr_2$, F. 134°. — *Orthotrithioameisensäurephenylester*, $C_{19}H_{16}S_3 = (C_6H_5S)_3CH$; aus 21 g Phenylmercaptan, 5 g Ameisensäure und trockenem HCl; entsteht auch aus Phenylmercaptan, Ameisensäureester u. HCl-Gas. Krystalle (aus A.), F. 40°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1740—43. 27/4. [9/4.] Lund. Univ. Lab.) Bloch.

V. Grignard, *Über die Konstitution der Amin- und Ätherorganomagnesium-*

verbindungen. Vf. verteidigt seine Konstitutionsformel $R_2O(R)MgX$ gegen die v. BAEYERsche $R_2O(X)MgR$, indem er nachweist, daß seine Formel ebenso gut wie die von BAEYER aufgestellte die Existenz von Isomeren zuläßt. Außerdem trage seine Formel der Möglichkeit von Umlagerungen, wie sie in der Tat in gewissen Fällen auftreten, Rechnung und erlaube, dieselben in der einfachsten Weise zu erklären. Vgl. hierzu GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1260; C. **1903**. II. 105, TSCHELINZEW, S. 943, BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 93; C. **1906**. I. 907. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 256—62. 20/3. [13/2.] Lyon.) DÜSTERB.

P. Bagard, *Über eine Methode zur Darstellung der acyclischen Aldehyde.* (Fortsetzung von E. E. BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 697 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 483; C. **1904**. I. 1065. 1551.) Die Ausbeute an Aldehyd ist eine größere, wenn nicht die freie Oxysäure, sondern deren Acetat erhitzt wird. Die intermediäre B. von Dilactid ist also keine notwendige Vorbedingung für die B. der Aldehyde. — Die Darst. der α-Oxysäuren erfolgt im Sinne folgenden Schemas:

$$R\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot COCl \longrightarrow R\cdot CHBr\cdot COCl \longrightarrow R\cdot CHBr\cdot COOH \longrightarrow R\cdot CHOH\cdot COOH.$$

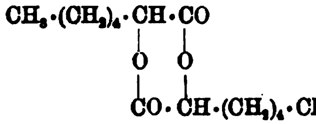
α-Oxyheptylsäure und Hexanal: *α-Oxyheptylsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, $Kp_{14,5}$. 106°. — *α-Oxyheptylsäureanilid*, $C_{13}H_{19}O_2N$, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 70°. — *α-Oxyheptylsäure-p-toluid*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Krystalle aus Essigester, F. 103°. — Wird die Dest. der Oxyheptylsäure nach vorausgegangener, vorsichtiger Entwässerung rasch durchgeführt, so ist die Ausbeute an Aldehyd eine größere (48%), als wenn sie langsam vor sich geht (37,5%). Als Nebenprodd. entstehen bei der Zers. der Oxysäure *Butyläthylen*, Kp. 124—125°, 2 stereoisomere Heptylensäuren(?), Kp_{30}. 123—124°, und *γ-Propylbutyrolacton:*

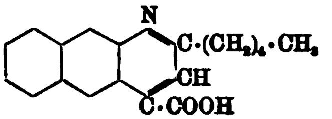
$$C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O},$$

Kp_{15}. 118—120°; *Hydrazinderivat*, $C_7H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 88—89°. — Als Zwischenprodd. bilden sich bei der Zers. der Oxysäure *α-Oxyheptyllactid*, $C_{14}H_{24}O_4$ (I.), Krystalle aus PAe., F. 88°, swl. in k. PAe., zers. sich bei 280—300° in CO und Hexanal und Hemipolylactide. Ersteres läßt sich durch vorsichtige Entwässerung der Oxysäure bei möglichst niedriger Temperatur isolieren.

Die durch Erhitzen der freien Oxysäure mit Acetylchlorid entstehende *α-Acetoxyheptylsäure*, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot COOH$, bei —80° noch nicht erstarrendes Öl, liefert bei der Dest. unter n. Druck CO, Essigsäure und Hexanal, letzteres in einer Ausbeute von 68,7%.

Hexanal, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CHO$, farblose, sehr bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{12}. 27,5°, polymerisiert sich unter dem Einfluß von einem Tropfen konz. H_2SO_4; bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Polymere fl., in Chlormethyl erstarrt es zu einer weißen Krystallmasse. — *Semicarbazon*, $C_7H_{15}ON_3$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 106°. — *Oxim*, $C_6H_{13}ON$, Krystalle aus Holzgeist, F. 51°. — *Azin*, $C_{12}H_{24}N_2$, farblose, wenig beständige Fl., Kp_{12}. 132° ohne Zers. — *α-n.-Amylnaphthocinchoninsäure*, $C_{19}H_{19}O_2N$ (II.), aus äquimolekularen Mengen Brenztrauben-

I. 

II. 

säure, Hexanal und β-Naphthylamin in alkoh. Lsg. Krystalle, F. 255—260° unter Zers. (MAQUENNEscher Block), unl. in allen organischen Lösungsmitteln, mit Aus-

nahme von Ameisensäure. — *Acetal*, $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH(OC_2H_5)_2$, durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von Aldehyd u. A., farblose Fl., Kp_{30}. 90°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 307—20. 5/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Beobachtungen zum Oxalaldehyd.* Die Darst. des monomolekularen *Glyoxals* durch HARRIES u. TEMME (S. 629) veranlaßt den Vf. zu erneuten Unterss. über die Flüchtigkeit und die Färbung der C-Verbb. — A. *Physikalischer Zustand und Flüchtigkeit.* 1. Die Anhäufung negativer Radikale an einer Stelle der Kohlenstoffmoleküle bedeutet für diese eine wichtige Ursache der Flüchtigkeit. An sich erhöhen negative Radikale den Kp., und wenn genügend weit vom ersten negativen Radikal ein zweites fixiert wird, so beträgt die Erhöhung des Kp. für jedes Radikal ungefähr gleichviel. Je näher am ersten Radikal aber das zweite substituiert wird, um so weniger erhöht es den Kp.; an demselben C-Atom kann es sogar den Kp. erniedrigen: z. B. sd. CH_4 bei —164°, H_2CO bei —23°, OCO bei —78°. $H_3C\cdot CH_3$ sd. bei —90°, $OCH\cdot CH_3$ bei +21°, OCH·CHO bei +50°. $H_3C\cdot(CH_2)_4\cdot CH_3$ sd. bei +68°, $H_3C\cdot CO\cdot(CH_2)_3\cdot CH_3$ bei 128°, $H_3C\cdot CO\cdot(CH_2)_2\cdot COCH_3$ bei 191°.

2. Die negativen Elemente unterscheiden sich von den positiven, den Metallen, im allgemeinen deutlich durch die größere Flüchtigkeit ihrer Derivate. Auch der C zeigt diese Eigentümlichkeit der negativen Elemente, und daß der H auch von diesem Gesichtspunkt aus, obwohl er selbst das Gas par excellence ist, ein positives Element ist, erkennt Vf. daraus, daß bei seiner Ggw. am C-Atom eine negative Gruppe den Kp. einer C-Verb. stärker erhöht, als wenn er nicht anwesend ist; er teilt also seine Eigenschaft der Schwerflüchtigkeit als positives Element dem negativen C-Atom mit; z. B. sd. HC ⋮ CH bei —83°, OHC·CHO bei +50°. $H_3C\cdot C ⋮ C\cdot CH_3$ aber sd. bei 27°, $H_3C\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ bei 88°. Daß nicht etwa die Erhöhung des Mol.-Gew. die einzige Ursache der beobachteten Erscheinung ist, geht daraus hervor, daß 1. die Differenz der Kpp. beim Propylen und seinem Oxyd +85°, beim Allylchlorid und seinem Oxyd aber trotz des fast doppelt so großen Mol.-Gew. 72° ist, und 2. daß bei gleichem Mol.-Gew. $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$ 61° niedriger sd. als sein Oxyd, $(CH_3)_2\cdot C:CH\cdot CH_3$ aber, wo also ein C-Atom H-frei ist, nur 38° niedriger als sein Oxyd.

3. Es ist eine bei Metallen nicht selten beobachtete Tatsache, daß ihre Oxyde infolge einer Neigung zu molekularer Assoziation fest und verhältnismäßig wenig flüchtig sind, während die Chloride fl. und flüchtig sind. Auch das Acetylenoxyd, das Glyoxal OCH·CHO erstarrt trotz seines niedrigen Kp. 50° leicht zu einer bei 15° schm. M., während das Tetrachlorid $Cl_2CH\cdot CHCl_2$ trotz seines hohen Kp. 147° noch nicht fest erhalten worden ist, und bekannt ist, daß das entsprechende Bromid, $Br_2CH\cdot CHBr_2$ noch bei —20° fl. ist. — 4. Der Assoziationskoeffizient der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ in fl. Zustand wird kleiner in dem Maße, als sich die Menge der H-Atome an dem C, das die OH-Gruppe aufnimmt, vermindert. Die Substitution des OH für ein H erhöht umso mehr den Kp., je H-reicher eine C-Gruppe ist. CH_4, $-CH_3$, $>CH_2$ oder $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$. Z. B. siedet $H_3C\cdot CH_2(OH)$ um 182° höher als $H_3C:CH_2$, $(H_3C)_2CH\cdot C(OH)\cdot(CH_3)_2$ nur um 45° höher als $(H_3C)_2\cdot CH\cdot C(OH)\cdot(CH_3)_2$.

B. *Färbung.* 1. Wenn man vom CO_2-Gas absieht, so beobachtet man, daß die Anhäufung einer bemerkbaren Menge O an einem Punkt des C-Moleküls eine wirkliche Färbung hervorbringt. Vor allem ist es die CO-Gruppe, die deutlich einen färbenden Einfluß ausübt; z. B. $H_3C\cdot CO\cdot CH_3$ farblos, $H_3C\cdot(CO)_2\cdot CH_3$ gelb, $H_3C\cdot(CO)_3\cdot CH_3$ lebhaft orange. Weniger wirksam ist die Gruppe $-CO\cdot OC_nH_x$, so daß $(C_2H_5O)CO\cdot CO(OC_2H_5)$ noch farblos ist und erst $(C_2H_5O)CO\cdot CO\cdot CO(OC_2H_5)$ hell grünlich gelb, und $(C_2H_5O)CO\cdot(CO)_2\cdot CO(OC_2H_5)$ orangegelb. 2. Die Zwischen-

schaltung auch nur einer CH_2-Gruppe zwischen die beiden CO-Gruppen machen den gefärbten Körper farblos, z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ gelb, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ farblos. Ebenso wirkt Reduktion auch nur einer >CO-Gruppe zu >CHOH oder Hydratation zu $>C(OH)_2$. 3. $CH_3 \cdot CHO$ ist farblos, $CHO \cdot CHO$ mit 2 CO-Gruppen gefärbt. Es läßt sich aus dem Verhalten der Diketone voraussehen, daß die Körper $OCH \cdot (CH_2)_x \cdot CHO$ farblos sein müssen. Die wss. Lsg. des Oxalaldehyds ist farblos, während die in Benzin, Ä., Essigäther u. Petrolein gelb ist. Die Farblosigkeit der wss. Lsg. erklärt Vf., wie bei den Diketonen, aus der Ggw. des Aldehyds als Hydrat $(HO)_2CH \cdot CH(OH)_2$ im W. 4. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Oxyde bei Temperaturwechsel die Farbe ändern. Erinnert sei an ZnO, HgO u. N_2O_4. Ganz dementsprechend ist Glyoxal bei 15° gelb, wird beim Kp_{741}. 50° intensiv smaragdgrün und ist bei sehr niederer Temperatur farblos. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 94—118. April. [2/2*.].) LEIMBACH.

George Senter, *Ersatz der Halogene durch Hydroxyl. 1. Die hydrolytische Zersetzung von Monochloressigsäure und ihrem Natriumsalz durch Wasser und Alkali und der Einfluß von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.* Eine große Anzahl Experimentalunterss. haben gezeigt, daß die Hydrolyse der Chloressigsäure keineswegs so einfach verläuft, wie man annehmen könnte. Deswegen wurde eine systematische Aufklärung des Reaktionsmechanismus in Angriff genommen. Bei 102° — in einem Thermostaten von Glycerin — verläuft die Hydrolyse der *Monochloressigsäure* nach der Gleichung:

$$CH_2ClCO_2H + H_2O = OHCH_2CO_2H + HCl,$$

die Geschwindigkeit ist in weiten Grenzen proportional der Konzentration der S. Zusatz von Neutralsalzen und Salzsäure übt keinen großen Einfluß aus. Auch das Natriumsalz wird in nicht zu konzentrierter Lsg. nach der monomolekularen Gleichung hydrolysiert, die Geschwindigkeit wird durch einige Neutralsalze etwas vermindert. Die Zers. des Na-Salzes durch NaOH, die nur in verd. Lsg. bimolekular verläuft, wird durch Neutralsalze ausnahmslos beschleunigt. Diese Wrkg. ist analog der schon mehrfach beobachteten sog. Neutralsalzwrkg. auf die Stärke von schwachen SS., die z. B. bei der Zuckerinversion zutage tritt (ARRHENIUS, Ztschr. f. physik. Ch. 1. 110. 1887). Spätere Forscher haben mehrfach die Ansicht geäußert, daß die Neutralsalzwrkg. durch deren Hydratation zu erklären ist. Diese Anschauung kann jedoch nicht aufrecht erhalten werden, wenn man den Einfluß der Temperatur und der einzelnen Ionen in Betracht zieht. Offenbar wird durch die Ggw. der Neutralsalze die Aktivität der OH'-Ionen vermehrt, gerade so wie es nach den früheren Beobachtungen mit den H·-Ionen geschieht. (Journ. Chem. Soc. London 91. 460—74. März. DAVY-FARADAY Lab. Royal Inst.) SACKUR.

Alexandre Leys, *Einwirkung von Mercuriacetat in Eisessiglösung auf die Fettsäuren mit Äthylenbindungen.* Die ungesättigten Fettsäuren u. deren Ester scheiden, wenn man sie mit einer gesättigten Mercuriacetat-Eg.-Lsg. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 21. 388; C. 1905. I. 1531) erhitzt, Mercuroacetat unter gleichzeitiger Bräunung der Fl. ab. Das Mercuriacetat muß im Überschuß vorhanden sein; zweckmäßig erhitzt man 1 g des betreffenden Prod. mit 50 ccm Reagens ¼ Stunde am Rückflußkühler. Die einbasischen ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceride oder die letztere enthaltenden Fette zeigen bei der Einw. der Mercuriacetatlösung das eingangs erwähnte Verhalten. Fumarsäure bildet unter den gleichen Bedingungen nur Mercurifumarat, aber kein Mercurosalz, während Maleinsäure zwar keinen Nd., wohl aber gel. bleibendes Mercurosalz erzeugt. Die gesättigten Fettsäuren, wie Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Laurinsäure, Palmitin-

und Stearinsäure geben keinerlei Rk. oder fallen als Mercurisalz aus; Oxysäuren, wie Milchsäure und Glycerinsäure, geben niemals einen Nd. Die zweibasischen Fettsäuren zeigen ein verschiedenes Verhalten. Oxalsäure fällt sofort als Mercurioxalat aus, Bernsteinsäure bleibt dagegen gel., erzeugt aber einen Nd. von Mercuroacetat. Die zweibasischen Oxysäuren, wie Tartronsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, ebenso Citronensäure fallen aus, während Ketonsäuren, wie Lävulinsäure, Acetessigester, überhaupt nicht reagieren. — Die B. von Mercuroacetat bei den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden ist von einer Fixierung von Hg durch das Mol. der S. begleitet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 262—68. 20/3. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden. XVII.* (XVI. Mitteilung, vgl. S. 1106.) Der Vf. hat den Aufbau der Polypeptide zu möglichst langen Ketten fortgesetzt, um solche Prodd. mit den natürlichen Proteinen vergleichen zu können. Hierfür sind die gemischten Formen mit optisch-aktiven Aminosäuren am meisten geeignet; bei ihnen ist auch die Synthese einfacher, weil die Entstehung von Stereoisomeren, die bei Anwendung racemischer Stücke möglich sind, wegfällt. Bei der Kombination von Glykokoll mit aktivem l-Leucin ist Vf. bis zu einem *Octadecapeptid* (richtiger wäre der Ausdruck Oktokaidekapeptid) aus 15 Glykokoll- und 3 l-Leucinresten gelangt. Er chlorierte d-α-Bromisocapronyldiglycylglycin, $BrCH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_2\cdot NH\cdot CH_2CO_2H$, kuppelte es mit Pentaglycylglycin und führte die entstehende Br-Verb. mittels fl. NH_3 in *l-Leucyloctaglycylglycin*, $NH_2CH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_8\cdot NHCH_2CO_2H$, über. Dieses Peptid kann durch die gleiche Kupplung mit d-Bromisocapronyldiglycylglycin und nachfolgende Amidierung in das Tetradekapeptid *l-Leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $NH_2CH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_3\cdot NHCH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_8\cdot NHCH_2CO_2H$, verwandelt werden, u. durch abermalige Wiederholung der gleichen Vorgänge entsteht das Octadekapeptid *l-Leucyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $NH_2CH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_3\cdot NHCH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_3\cdot NHCH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_8\cdot NHCH_2CO_2H$.

Die Bromverbb. sind in W. swl., andererseits wird die Darst. dieser Prodd. erschwert durch das starke Schäumen der zur Kupplung angewendeten Lsgg.; man kann dieses Hindernis beseitigen durch Anwendung großer Gefäße und Schütteln mit Glasperlen. — Bleibt eine erhebliche Menge des hochmolekularen Polypeptids unverändert, so fällt es beim Ansäuern mit dem Bromkörper zusammen heraus und läßt sich schwer von ihm trennen. Man kann sich dann so helfen, daß man das Bromchlorid in so großem Überschuß anwendet, daß der allergrößte Teil des Polypeptids verbraucht wird. Entsteht dabei zwar erheblich Bromisocapronyldiglycylglycin, so läßt sich dieses durch seine verhältnismäßig große Löslichkeit in Wasser gegenüber der der fast unl. Bromkörper von letzteren trennen. — Zum Vergleich mit den hochmolekularen Prodd. stellte Vf. das Octapeptid *l-Leucylhexaglycylglycin*, $NH_2CH(C_4H_9)CO\cdot[NHCH_2CO]_6\cdot NHCH_2CO_2H$, dar.

Die vier neuen Polypeptide bilden farblose, nicht deutlich krystallisierte Pulver, die drei niederen enthalten kein W., beim Octadekapeptid deutet die Analyse auf einen geringen Gehalt an schwer entfernbarem W. hin, bei den entsprechenden Bromkörpern sind die Analysen befriedigend. — Die angeführten Strukturformeln gelten unter der Voraussetzung, daß die Kupplung stets bei der Aminogruppe des Polypeptids erfolgt. Das ist recht wahrscheinlich, aber noch nicht endgültig bewiesen. — Die Löslichkeit in W. ist am größten beim Octapeptid, am geringsten beim Dekapeptid und steigt dann wieder für die beiden letzten Prodd. Hat man die Substanzen in trockenem Zustande abgeschieden, so ist immer ein kleiner Teil auch in h. W. schwerer l., besonders beim Tetradekapeptid. — Diese hochmolekularen Polypeptide bilden mit den Mineralsäuren schwer lösliche Salze und selbst

mit verd. Alkalien müssen die drei letzten gelinde erwärmt werden, bevor klare Lsgg. entstehen. Die warmen, klar filtrierten, wss. Lsgg. von Tetradekapeptid und Octadekapeptid werden in der Kälte opalescierend, ohne wägbare Mengen der Substanz abzuscheiden; auf Zusatz von konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. erfolgt jedoch die Ausscheidung ziemlich rasch.

Von Phosphorwolframsäure werden alle vier Polypeptide aus schwefelsaurer Lsg. sofort gefällt, ebenso die k. wss. oder schwefelsaure Lsg. des Tetradeka- und Octadekapeptids von Tanninlsg.; alle geben stark die Biuretfärbung. Durch diese Eigenschaften nähern sich die Prodd. einigen natürlichen Proteinen. — Das Octadekapeptid übertrifft mit dem Molekulargewicht 1213 die meisten Fette, von denen z. B. Tristearin nur 891 hat. Die Schätzungen von 12000—15000 bei natürlichen Proteinen beruhen nach dem Vf. auf sehr unsicheren Voraussetzungen, da jede Garantie dafür fehlt, daß die natürlichen Proteine einheitliche Substanzen sind. — Die Synthese der Polypeptide kann mit den gleichen Methoden noch über das Octadekapeptid hinaus fortgesetzt werden. Vf. wird sich jedoch vorläufig darauf beschränken, Kombinationen mit einer größeren Anzahl verschiedener Aminosäuren, womöglich solche, bei denen keine gleichartigen Stücke in der Kette nebeneinander stehen, aufzubauen; diese ganz gemischten Formen dürften von der Natur bevorzugt werden.

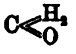
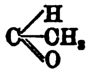
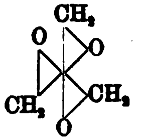
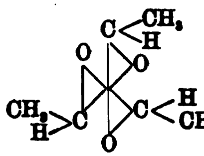
Experimenteller Teil. Über die Methoden der Darst. der Polypeptide sei auch auf den theoretischen Teil u. das Original verwiesen. — *d-α-Bromisocapronylhexaglycylglycin*, $C_{20}H_{32}O_8N_7Br$; Mol.-Gew. 594,5; aus Triglycylglycin in verd. NaOH und d-α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid. Färbt sich bei ca. 240° (246° korr.) gelb bis braun und zers. sich bei höherer Temperatur ohne Schmelzung; wl. in h. W., unl. in absol. A., Ä., Chlf., k. W., Essigester u. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_{10}$-n. NaOH = +3,55°; die Lsg. dreht nach 18 Stunden fast nicht mehr; gibt mit fl. NH_3 *l-Leucylhexaglycylglycin*, $C_{20}H_{34}O_8N_8$ (530,59); wird gegen 200° gelb, gegen 250° braun und zers. sich gegen 300°; l. in 14—15 Tln. h. W.; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_{10}$-n. NaOH = +6,34° (±0,4°); ll. in verd. Alkali, l. in warmem NH_3. — Die Salze mit HNO_3, HCl und H_2SO_4 sind wl. in k. W. — Nitrat, mkr. kleine, kugelige Gebilde. — Cu-Salz, schwach blau, swl. — *d-α-Bromisocapronyloctaglycylglycin*, $C_{24}H_{38}O_{11}N_9Br$ (708,6); mkr. feines, lockeres Pulver, weiß mit einem Stich ins Gelbe; färbt sich gegen 250° (korr.) braun und zers. sich gegen 300° (korr.) unter Aufschäumen. — *l-Leucyloctaglycylglycin*, $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10}$ (644,7); färbt sich gegen 260° braun u. wird gegen 300° langsam schwarz; swl. in W., zll. in sehr verd. NaOH, Soda und NH_3 beim Erwärmen, swl. in k. verd. HCl, ll. in konz. HCl; aus dieser Lösung wird mit HCl das Hydrochlorid gefällt. — *d-α-Bromisocapronyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $C_{36}H_{59}O_{15}N_{13}Br$ (992,9); aus dem Dekapeptid in NaOH und d-α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid färbt sich gegen 255° braun und zers. sich gegen 305° unter Aufschäumen. — *l-Leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $C_{36}H_{60}O_{15}N_{14}$ (929,1); wird gegen 235° braun und zers. sich bei höherer Temperatur völlig, ohne zu schm.; l. in ca. 100 Tln. h. W., l. in w. sehr verd. Alkalien, zll. in w. verd. Mineralsäuren. — Nitrat, grobkörnig, scheinbar krystallinisch. — *d-α-Bromisocapronyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $C_{48}H_{78}O_{19}N_{17}Br$ (1277,3); bräunt sich gegen 240°, zers. sich gegen 310° (korr.) unter Aufschäumen. — *l-Leucyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin*, $C_{48}H_{80}O_{19}N_{18}$ (1213,3); l. in 100 Tln. kochendem W., sll. in konz. Säuren. — Nitrat; beim Verdünnen der Lsg. in HNO_3 (D. 1,4) mit Wasser.

d-Brompropionyl-l-leucin, $C_9H_{16}O_3NBr$ (266); aus l-Leucin in NaOH mit d-Brompropionylchlorid und NaOH. Schmale, meist zu Büscheln verwachsene Spieße (aus 25 Tln. h. W.), F. 50—51° (korr.), ll. in A., Ä., h. Bzl. und Essigester, fast unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in NaOH = —5,72 u. —5,87 (±0,25°); $[\alpha]_D^{20}$ in A. oder Essigester =

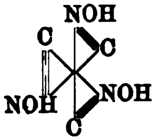
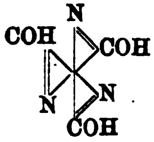
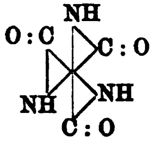
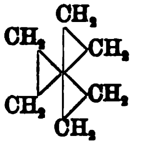
+2,0°. — *d-Alanyl-l-leucin*, $C_9H_{18}O_3N_2$ (202,2); aus d-α-Brompropionyl-l-leucin und wss. NH_3 von 25%. Schwach bittere, schmale, vierseitige, linsenförmige Blättchen (aus 240 Tln. sd. absol. A.), zugespitzte Blättchen (aus W. + A.); F. gegen 250 bis 251° (255—256° korr.) unter Braunfärbung, sll. in W., swl. in A., fast unl. in Ä., Bzl., Chlf. und Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = —16,79° und —17,21° (±0,2°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1754—67. 27/4. [2/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. Guillemard, *Über die Bedingungen zur Beständigkeit der Carbylamine.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 269—73. 20/3. — C. **1907**. I. 948.) DÜSTERB.

Raymond Vidal, *Über die Unwahrscheinlichkeit der Hypothese von Kekulé.* Vf. verweist auf die bekannten Widersprüche der KEKULÉschen Benzolformel mit den Tatsachen hin. Die damit ebenfalls schwer vereinbare Chinonisation ist durchaus kein Ausnahmefall, der nur in der aromatischen Reihe vorkommt, sondern er besteht in der Hauptsache in einer Entpolymerisierung. Solche entpolymerisierten Chinone sind z. B. *Formaldehyd* (Formel I.) oder *Acetaldehyd* (II.), die die Polymeren (Formeln III. und IV.) liefern. Ganz analog verhält es sich mit den ent-

I.  II.  III.  IV. 

sprechenden S-Derivaten $(CH_2S)_3$, ferner mit der *Cyanreihe* z. B. Formeln IV. und V. für die Cyanursäure u. Formel VI. für Carbonylamin Neben diesen einfachen Polymerisationen gibt es natürlich auch kompliziertere. So entsteht aus $CH_2 : CH_2$ zuerst durch primäre Polymerisation Triäthylen oder Hexahydrobenzol (Formel VII.) u. sogleich durch sekundäre Polymerisation das *Benzol* selbst (Formel VIII.). Mit

V.  VI.  VII.  VIII. 

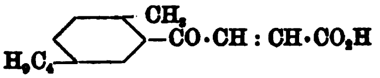
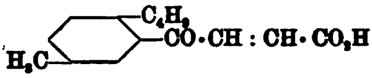
dieser Formel steht eher die Gleichheit der Substitutionsprodd. 1,2 = 1,6 und 1,3 = 1,5 im Einklang, sowie die Chinonbildung, die o- und p-Chinonisation. Natürlich finden analoge „Entpolymerisierungen" auch bei Gruppen C—N u. dgl. statt, so daß analog z. B. *Pyridin*, ferner auch *Naphthalin* u. seine Homologen zu formulieren wären. Jedenfalls ist mit diesen Formeln der Übergang der allphatischen in aromatische Verbb. besser zu verstehen. (Moniteur scient. [4] **21**. I. 244 bis 249. April.) ROTH-Cöthen.

J. Kozak, *Über einige Derivate tertiärer o- und p-Butyltoluole.* Die Darst. der als Ausgangsprodd. für PECHMANNsche Farbstoffe (vgl. KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 81; C. **1906**. II. 1189) dienenden tertiären o- und p-Butyltoluole geschah nach unveröffentlichten Verss. von **Wladimir Nowak**. Durch tropfenweises Eintragen einer Lsg. von 200 g tertiärem Butylchlorid in 500 g Bzl. in mit 164 g Sublimat u. 11 g Aluminiumfeilspänen versetztes Bzl. u. Zusatz von k. W. erhält man *tertiäres Butylbenzol*, Kp. 167—168°, das durch Br bei Ggw. von J in ein sehr schwierig trennbares Gemisch von *o- und p-Brombutylbenzol* übergeführt wird. Man führt das Gemisch mittels Na und CH_3J direkt in *o- und*

p-Butyltoluol, $C_6H_4(CH_3)[C(CH_3)_3]$, über und trennt durch fraktionierte Dest. Die o-Verb. hat $Kp_{749,1}$. 170—170,5°, n_D^{17} = 1,494 23, die p-Verb. Kp_{749}. 192—192,5°, n_D^{17} = 1,493 565.

Aus der o-Verb. erhält man mit Maleinsäureanhydrid und $AlCl_3$ in 5,7%ig. Ausbeute *o-Methylbutylbenzoylacrylsäure*, $C_{15}H_{18}O_3$ = $C_6H_3(CH_3)(C_4H_9)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$; gelbe, monokline Nadeln (aus W.), F. 123—124°; ll. in A., Ä., Bzl., Toluol etc., swl. in k. und h. W. Die ungesättigte Seitenkette steht wahrscheinlich in p-Stellung zur CH_3- oder C_4H_9-Gruppe. — Beim Erhitzen auf 200° oder mit wasserentziehenden Mitteln (Essigsäureanhydrid) auf niedrigere Temperatur entsteht unter Austritt von 1 Mol. H_2O ein *Farbstoff* der empirischen Zus. $C_{15}H_{16}O_2$; dunkelbronzefarbene, stahlglänzende Krystalle, l. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol etc.; die verd. Lsgg. fluorescieren stark gelbrot. Unl. in Alkalien und verd. H_2SO_4 mit saphierblauer Farbe, die beim Erwärmen über Rot in Gelbbraun übergeht. Sublimiert beim Erwärmen zum Teil; F. ca. 320—326°. Das Absorptionsspektrum in Toluol zeigt 2 dunkle Bänder im Gelb und Grün.

p-Methylbutylbenzoylacrylsäure, $C_{15}H_{18}O_3$, entsteht analog der o-Verb., aber in noch geringerer Ausbeute, aus tertiärem p-Butyltoluol mit Maleinsäureanhydrid u. $AlCl_3$, und zwar in 2 Isomeren, wahrscheinlich I. und II. Die sich aus W. zuerst

I.  II. 

in kleinen, gelben Prismen oder Nadeln abscheidende Form (*α*) hat F. 133—134° (aus Toluol), die später sich abscheidende, etwas anders krystallisierende (*β*) hat F. 115—117°. — Darst. der *Farbstoffe* wie oben, ebenso die meisten Eigenschaften u. die Absorptionsspektren. Das Prod. aus der *α*-Säure bildet dunkelbraune, fast schwarze Nadeln, saphirblau l. in konz. H_2SO_4; die Verb. aus der *β*-Säure bildet rotbraune Nadeln, violett l. in H_2SO_4. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 407 bis 417. Juni 1906. Krakau. II. Chem. Lab. d. Univ.) Bloch.

S. W. Young und **W. E. Burke**, *Weitere Untersuchungen über unterkühlte Flüssigkeiten.* Die Vff. haben bereits früher festgestellt, daß der Grad der Unterkühlung in hohem Maße von der Vorbehandlung der betreffenden Schmelze abhängig ist (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 315; C. **1906**. I. 1596). Zur weiteren Aufklärung der maßgebenden Faktoren wurden eingehende Verss. mit *p-Nitrotoluol* ausgeführt (F. 51,2°). Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß trotz möglichst gleichmäßiger Arbeitsweise die Erscheinungen nur mäßig reproduzierbar sind, weil die geringsten Verunreinigungen der Röhren die Resultate beeinflussen. Im allgemeinen begünstigt ein langes und hohes Erhitzen über den F. die Dauer der Unterkühlung. Es scheint hierdurch eine Art Sterilisation einzutreten, die längere Zeit anhält. Möglicherweise stellt sich eine Art chemischer Rk. oder ein Gleichgewicht zwischen der Schmelze u. der Glaswand und den Staubteilchen ein. Diese Sterilisation wird auch in den Röhren erzielt, die vorher luftleer gepumpt waren; eine Oxydation kann also nicht vor sich gehen. Läßt man die Substanz dann längere Zeit im festen Zustande, so wird bei nachherigem Erhitzen die Sterilisation begünstigt. Dieser merkwürdige Einfluß ist schwer durch die schon früher angenommene Theorie der Kernbildung zu erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 329—39. März 1907. [23/5. 1906.] Stanford Univ.) Sackur.

E. Blumenfeld, *Über das o-Tolyläthylamin. o-Tolyläthylamin*, $C_9H_{13}N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, entsteht neben etwas o-Tolylessigsäure durch Einw. von Na und A. auf o-Xylylcyanid; farblose, nach Trimethylamin riechende Fl., Kp. 215,5

bis 217°, D^{18}. 0,9615, Brechungsexponent 1,527. — $C_9H_{13}N \cdot HCl$, weiße, glänzende Tafeln (aus A.), F. 227—228°; sll. in W., l. in A., wl. in Chlf. und Lg., fast unl. in Ä. — $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln (aus h. W.), zersetzt sich beim Erwärmen; wl. in k., ll. in h. W. — $C_9H_{13}N \cdot H_2SO_4$, weiße, glänzende Tafeln, zersetzt sich über 200° unter Schwärzung; ll. in W., wl. in A. — Durch 4-stdg. Erhitzen der Base mit Eg. entsteht *o-Tolyläthyldiacetamid*, $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_3O_2)_2$; weiße Nadeln (aus h. Lg.), F. 53°; sll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Benzin und Lg., unl. in W. — *Di-o-tolyläthylthioharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2 \cdot CS$, Krystalle (aus A.), F. 113,5°; unl. in W., wl. in k., ll. in h. A. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 274—76. April 1906. Lemberg. Chem. Univ.-Lab. von RADZISZEWSKI.) BLOCH.

A. **Ehrenpreis**, *Über die Einwirkung des Kaliumferrocyanids auf Diazoniumsalze.* (Vgl. GRIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 132.) Phenyldiazoniumchlorid gibt mit einer k. gesättigten Lsg. von Ferrocyankalium unter N-Entw. einen gelben Nd., aus dessen Ligroinextrakt sich *Phenylazodiphenyl*, $C_{18}H_{14}N_2$, abscheidet; gelbe Krystalle (aus A.), F. 152°; gibt mit Zinkstaub in ammoniakal. Lsg. *Phenylhydrazodiphenyl*, $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, das mit Essigsäureanhydrid zwei isomere *Monoacetylderivate*, $C_{18}H_{15}N_2(C_2H_3O) = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_3O) \cdot NH \cdot C_6H_5$, u. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)(C_2H_3O)$, liefert; FF. 217° u. 178°. — In der Ligroinmutterlauge findet sich ein rotes, dickflüssiges, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl, das mit Zinkstaub und NH_3 in Ä. in *Triphenylhydrazin*, $C_{18}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$, übergeht; glänzende, harte Krystalle (aus A.), F. 136—138°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}N_2(C_2H_3O)$; glänzende Nadeln (aus A.), F. 152,5°. — Durch $SnCl_2$ und konz. HCl lagert es sich in das isomere *Aminotriphenylamin* vom F. 136° um. — Mit HgO in Bzl. entsteht anscheinend das ursprüngliche rote Öl, Kp. 270°; die Verb. ist vielleicht *Diphenyl-o-azophenylen*,

$$C_6H_4 <\begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ | \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

o-Tolyldiazoniumchlorid gibt mit Ferrocyankalium ein rotes Öl neben *o-Ditolyl-o-azotoluol*, $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4(CH_3)$; rote Krystalle, F. 104°. — p-Tolyldiazoniumchlorid liefert ebenfalls ein in der Mutterlauge bleibendes, rotes, leicht oxydables Öl u. *p-Ditolyl-p-azotoluol*, dunkelrot, F. 118°. — Abweichend verhält sich m-Tolyldiazoniumchlorid; das entstehende dunkle, zähe Öl ist ll. in Bzl. und gibt in dieser Lsg. mit HCl ein *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{13}NCl$, silberweiße Tafeln. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 265—70. April 1906. Krakau. Anal. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan u. **Edward Cahen**, *Neue Ceriumsalze.* Obwohl manche Cersalze von Carbonsäuren, wie z. B. das zimtsaure Salz, unl., unkrystallisierbare Substanzen sind, zeigt die vorliegende Arbeit, daß die aromatischen Sulfonate des Cers gewöhnlich l. und krystallinisch sind u. den Thoriumsulfonaten (vgl. MORGAN, Pharmaceutical Journ. [4] **19**. 472) ähneln. — *Cersalze.* Zur Darst. diente das Bariumsalz der betreffenden S., das mit Cersulfat, $Ce_2(SO_4)_3, H_2O$, umgesetzt wurde. — *Phenol-p-sulfonat*, $Ce_2(C_6H_5O_4S)_6, 17\,H_2O$. Prismen oder Blättchen aus h. W., ll. in W., leichter in der Kälte als in der Hitze. Läßt man eine wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man Nadeln mit 12 Mol. Wasser. — *β-Naphthol-6-sulfonat*, $Ce_2(C_{10}H_7O_4S)_6, 20\,H_2O$. Weiße Blättchen, ll. in W. — *Campher-β-sulfonat*, $Ce_2(C_{10}H_{15}O_4S)_6, 20\,H_2O$. Farblose Krystalle, sll. in W. — *Benzolsulfonat*, $Ce_2(C_6H_5O_3S)_6, 23\,H_2O$. Farblose Krystalle, sll. in Wasser. — *Sulfanilat*, $Ce_2(C_6H_6O_3NS)_6, 16\,H_2O$. Farblose Nadeln. — *Naphthionat*, $Ce_2(C_{10}H_8O_3NS)_6, 32\,H_2O$.

Gelbe Platten. — *Dichloracetat*, $Ce_2(C_2HO_2Cl_2)_6, 3H_2O$. Blättchen. — *Perchlorat*, $Ce_2(ClO_4)_6, 18H_2O$. Eisartige Krystalle. — *Nitrit*. Sehr unbeständig. — *Dithionat*, $Ce_2(S_2O_6)_3, 12H_2O$. Farblose Prismen. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 74. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 475—80. März. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

G. T. Morgan und **Edward Cahen**, *Ceriumsalze gewisser organischer Säuren*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Es werden noch folgende Salze dargestellt. *Naphthalin-2,7-sulfonat*, $Ce[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3, 25H_2O$. Kleine Blättchen, l. in W. — *4-Nitrotoluol-2-sulfonat*, $Ce[C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3]_3, 10H_2O$. Gelbliche Platten. Schwillt beim Erhitzen stark an und hinterläßt einen dicken Rückstand von Ceroxyd. — *Isovalerat*, $Ce_2[CH(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2]_6, 5H_2O$. Mikrokrystallinisches, weißes Pulver, wl. in W. — *Lactat*, $Ce_2[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2]_6, 7H_2O$ (?). Krystallinische M., sll. in W. — *Oleat*. Schmalzartige M. — *Benzoat*, $Ce_2(C_6H_5\cdot CO_2)_6$. Weißes, mkr. Pulver, swl. in W. — *Cinnamat*. Amorphes, gelblichweißes Pulver, unl. in W. — *o-Cumarat*. Weißes, amorphes Pulver, unl. in W. — *Salicylat*, $Ce_2[C_6H_4(OH)\cdot CO_2]_6, 3H_2O$. Gruppen von Nadeln, l. in W. — *Succinat*, $Ce_2[C_2H_4(CO_2)_2]_3, 5H_2O$, swl. in W. — *Camphorat*, $Ce_2(C_{10}H_{14}O_4)_3, 9H_2O$. Weißes Pulver, unl. in W. (Pharmaceutical Journ. [4] **24**. 428—29. 6/4.) POSNER.

P. Friedländer u. **A. Chwala**, *Über Arylthioglykolsäuren*. (Vgl. S. 1585 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1060; C. **1906**. I. 1498.) Arylthioglykolsäuren sind über die entsprechenden aromat. Mercaptane leicht darstellbar. Die bisher üblichen Methoden zur Darst. der letzteren (Reduktion von Sulfochloriden u. Sulfinsäuren, Einw. von Xanthogenaten auf Diazoverbb.) versagen jedoch in vielen Fällen. Thioessigsäure reagiert zwar glatt mit Diazoverbb., doch sind die entstehenden Diazothioacetatverbb. nicht in Acetylmercaptane überführbar. Bessere Resultate werden mit Thioglykolsäure erzielt; die aus dieser mit Diazoniumverbb. erhältlichen Thioglykolate gehen beim Erhitzen ihrer Lsgg. in W. oder indifferenten Lösungsmitteln in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren über. Ferner reagieren verschiedene Chlornitro- u. Chlordinitrobenzole, sowie o-Dinitrobenzol mit Thioglykolsäure unter B. von nitrierten Arylthioglykolsäuren.

Diazothioacetverbindungen. Benzoldiazoniumchlorid gibt in wss. Lsg. mit schwefelwasserstofffreier Thioessigsäure ein leicht zersetzliches, farbloses Öl. Die Prodd. aus substituierten Benzoldiazoniumverbb. sind meist fest u. krystallisierbar. — *p-Nitrobenzoldiazothioacetat*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot COCH_3$, aus einer schwach sauren Lsg. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Thioessigsäure bei —5°; hellgelbe Nadeln (aus Chlf.-Lsg.), verpufft bei trockenem Erhitzen; lufttrocken längere Zeit haltbar; zers. sich in Lsg. nach einigen Stunden; ll. in Bzl., A., Chlf. und Thioessigsäure, wl. in PAe. u. Lg., unl. in W., wss. Alkalien und SS., die unter Dunkelrotbraunfärbung schnelle Zers. bewirken. Beim Erhitzen der alkoh. Lsg. entsteht Nitrobenzol, mit alkoh. Jodlsg. p-Jodnitrobenzol. Durch Erwärmen mit Thioessigsäure erhält man neben mehr oder weniger Mono- und Triacetylnitrophenylhydrazin und und Nitroacetanilid *Diacetylnitrophenylhydrazin*, $C_{10}H_{11}O_4N_3 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_2H(COCH_3)_2$; gelbe Nädelchen (aus A.), F. 181,5°; ll. in h. W., w. CH_3OH u. A., Chlf. und Eg., wl. in k. W., Bzl. und Lg. Wird von NaOH und Soda leicht, von NH_3 etwas schwieriger mit dunkelroter Farbe aufgenommen u. durch SS. wieder gefällt. Mit Sn und h. HCl entsteht p-Phenylendiamin. — *p-Brombenzoldiazothioacetat*, $Br\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot COCH_3$, gelbe, seidenglänzende Nädelchen (aus Ä.-Lg.), trocken ca. 1 Woche haltbar. Gibt mit alkoh. Jodlsg. p-Jodbrombenzol, mit w. Thioessigsäure *Monoacetyl-p-bromphenylhydrazin*, bräunliche Blättchen, F. 160—161°.

Diazothioglykolsäuren. Zur Darst. von *Thioglykolsäure* schm. man 48 g Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) mit 6 g S, gibt in die wss. Lsg. des Natrium-

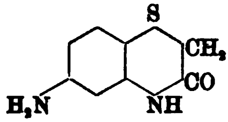
disulfids eine konz., genau neutralisierte Lsg. von 40 g Chloressigsäure u. reduziert die unter starker Wärmeentw. entstandene *Dithioglykolsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ nach Zusatz von verd. H_2SO_4 mit Zinkstaub. — *p-Toluoldiazothioglykolsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht aus einer mit 11 g p-Toluidin dargestellten, möglichst neutralen, natriumacetathaltigen Toluoldiazoniumchloridlsg. mit ca. 10 g Thioglykolsäure bei 0°; lange, gelbe Nadeln (aus Ä.-Lg.), verpufft beim Erhitzen schwach; sll. in Bzl., Ä., Chlf., etwas schwerer in A. u. Lg., zll. in W. von 40 bis 50°, zunächst ohne Zers. Alkalien, l. in der Kälte ohne Zers.; das trocken beständige Na-Salz ist durch NaCl krystallinisch ausscheidbar. Bei 70—80° zers. sich die Lsgg. unter B. von Tolylthioglykolsäure. Mit starken Mineralsäuren entstehen Diazoniumsalze. — *p-Nitrobenzoldiazothioglykolsäure*, hellgelbe Nädelchen oder gelbe Krystalle (aus Ä. oder Chlf.), zll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wl. in Lg. Auffallend beständig ist das mit NaCl aus der ammoniakal. Lsg. abscheidbare Na-Salz, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$; glänzende, bräunlichgelbe Blättchen, ll. in W. mit hellgelber Farbe, swl. in Kochsalzlsg. — Von weiter dargestellten Diazothioglykolaten werden die aus *β-Naphthylamin* ($C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; Na-Salz, wl. in Kochsalzlsg.) und aus *α-Aminoanthrachinon* ($C_{14}H_7O_2 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, lange, farblose Nadeln aus Chlf.) erwähnt.

Arylthioglykolsäuren (z. T. mit Z. Slubek). Die Darst. aus Mercaptanen in alkal. Lsg. und chloressigsaurem Na verläuft sehr glatt, doch ist die Gewinnung über die Aryldiazothioglykolsäuren wegen der unangenehmen Eigenschaften der Mercaptane vorzuziehen. Am besten erfolgt sie in den meisten Fällen durch Erhitzen der neutralen Salze in wässeriger Lsg. bis zur Beendigung der N-Entw.; in einigen Fällen ist das Kochen der freien Diazoglykolate in indifferenten Lösungsmitteln vorzuziehen. — *o-Tolylthioglykolsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, flache Nadeln oder Blättchen (aus W.), F. 108—109°; swl. in k. W. Mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. entsteht das *Sulfoderivat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 107°, sll. in W. Das Ag-Salz des letzteren bildet fast farblose, luftbeständige Nadeln (aus h. W.), sll. in h. W. — *p-Tolylthioglykolsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, farblose Blättchen (aus h. W.), F. 95°; ll. in Bzl., A., Ä., zll. in h., wl. in k. W. und PAe. Gibt mit NaOH über 250° p-Thiokresol. — *o-Nitrophenylthioglykolsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Kochen der alkoh. Lsg. von o-Nitrochlorbenzol, Thioglykolsäure u. NaOH; hellgelbe, glänzende Nadeln (aus W.), F. 162—164°; ll. in h. W., A. u. Aceton, wl. in Ä. u. Bzl. Beim Erhitzen mit konz. NaOH entsteht *Methenylaminothiophenol*, $C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}CH$. Mit Sn u. HCl erhält man *o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid* (vgl. S. 1585). — Durch Verkochen der schwefelsauren Diazolsg. entsteht *o-Oxyphenylthioglykolsäure*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; bräunliches Öl, ll. in W. Ba-Salz, weiße Nadeln. — Die o-Cyanphenylthioglykolsäure (l. c.) gibt mit Kupferchlorür u. HCl *o-Chlorphenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_2ClS$; farblose Nädelchen (aus Lg.), F. 112°; zwl. in h. Lg., wl. in k. W., ll. in sonstigen Lösungsmitteln. — *m-Chlorphenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_2ClS$, wird über m-Nitroanilin ⟶ m-Nitrochlorbenzol ⟶ m-Chloranilin ⟶ m-Chlorbenzoldiazothioglykolsäure dargestellt; farblose Nadeln (aus W.) oder dünne Tafeln (aus Lg.), F. 81—82°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *p-Chlorphenylthioglykolsäure*, farblose Nadeln (aus W.), F. 105°; zwl. in W. — *p-Bromphenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_2BrS$, glänzende Blättchen (aus W.), F. 107°. — *p-Nitrophenylthioglykolsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, glänzende, gelbe Nadeln (aus W. oder verd. A.), F. 156—158°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Methylester*, hellgelbe, dicke Tafeln (aus Lg.), F. 50—51°. — *Äthylester*, gelbe Nadeln, F. 46—47°. — Mit Fe u. Essigsäure erhält man *p-Aminophenylthioglykolsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; farblose Nädelchen (aus h. W.), F. 196—197° unter Zers.; l. in SS. u. Alkalien, diazotierbar. — *2,4-Dinitrophenyl-*

thioglykolsäure, $C_6H_3(NO_2)_2S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, glänzende, gelbe Nadeln (aus A. oder W.), F. 167—168°, verpufft schwach beim Erhitzen; sll. in h. W., wl. in Ä. u. Bzl., ll. in Aceton u. Eg. — Der mit CH_3OH u. HCl darstellbare *Methylester* bildet Nadeln (aus A.), F. 93—94°; unl. in W., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die mit $SnCl_2$, Sn u. konz. HCl entstehende *2,4-Diaminophenylthioglykolsäure* ist ll. in W. und geht, besonders bei Ggw. von Mineralsäuren, sehr leicht in ihr inneres *Anhydrid*, $C_8H_8ON_2S$ = I., über; farblose, glänzende Nadeln (aus W.), F. 222—224°; wl. in k. W., Lg., Bzl. u. Chlf., leichter in h. W., A., Ä., Aceton und Eg.; gibt mit Mineralsäuren ll. Salze. — Hydrochlorid, weiße Nadeln. — $PtCl_4$ oxydiert die HCl-Lsg. — Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Monoacetylverb.*, lange Nadeln (aus Eg.), F. 257°. — Das entsprechende Diazoniumchlorid ist aus konz. Lsgg. durch NaCl in orangegelben Kryställchen ausscheidbar und gibt mit β-Naphthol einen scharlachroten Azofarbstoff. Mit Kupferchlorür u. HCl entsteht *p-Chlor-o-aminophenylthioglykolsäureanhydrid*, C_8H_6ONClS; farblose, glänzende Nadeln (aus A.), F. 205°; fast unlöslich in k., swl. in h. W.; gibt mit konz. NaOH das ll. Na-Salz der Chlorphenylaminothioglykolsäure. — *Phenyldiazothioglykol-p-carbonsäure* bildet gelbe Nadeln, F. 153° unter Zers.; ll. in Ä., Essigester und Aceton, fast unl. in Bzl., Chlf., Lg., W. und verd. Mineralsäuren, ll. in Alkalien und Natriumacetat. Beim Kochen ihrer neutralen Lsg. in Sodalsg. gibt sie *Phenylthioglykol-p-carbonsäure*, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; schwach gelbliche Flocken, F. 267—269° unter Zers.; swl. in k. und h. W., Bzl., Chlf., Ä., Lg., sll. in A., Eg. u. Aceton. Die ll. Alkalisalze sind durch KCl oder NaCl abscheidbar. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{12}O_4S$, entsteht mit CH_3OH und HCl; feine Nadeln (aus Lg.), F. 63—64°. — *Diäthylester*, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 98°. (Monatshefte f. Chemie 28. 247—80. 8/4. [17/1.*] Wien. Chem. Lab. d. Technolog. Gewerbemuseums.)

I.



BLOCH.

A. Seyewetz und **Bloch**, *Darstellung der aromatischen Sulfamate und der Aminosulfosäuren durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf die Nitroderivate.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 37.) Nachzutragen ist folgendes: Ersetzt man in dem l. c. angegebenen Ansatz das Nitrobenzol durch die gleiche Menge o-, m- oder p-Nitrotoluol, so erhält man die entsprechenden o-, m- oder p-Tolylsulfamate, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3Na$, weiße Blättchen aus absol. A., in einer Ausbeute von 30, bezw. 65 g pro 100 g o-, bezw. m-Nitrotoluol. — In analoger Weise entsteht aus 39 g m-Nitroxylol, 190 g Natriumhydrosulfit u. 37 g Na_3PO_4 Xylylsulfamat, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3Na$, weiße Nadeln aus absol. A., in einer Ausbeute von 70 g pro 100 g Nitroxylol. — α-Nitronaphthalin liefert unter den beim Nitrobenzol angegebenen Bedingungen nur geringe Mengen von Sulfamat, dagegen in guter Ausbeute Natriumnaphthionat, wenn man 87 g Nitronaphthalin mit 360 g Hydrosulfit in Ggw. von 75 g Na_3PO_4 reduziert. — Aus 20 g p-Chlornitrobenzol, 15 g Na_3PO_4 u. 100 g Hydrosulfit erhält man wiederum das entsprechende Sulfamat, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3Na$, weiße Blättchen aus absol. A., in einer Ausbeute von 30 g pro 100 g Chlornitrobenzol.

Die Umlagerung des Natriumphenylsulfamats in Natriumsulfanilat durch dreistündiges Erhitzen im trocknen CO_2-Strom auf 170—180° gelingt nur dann, wenn ein chemisch reines u. frisch aus absol. A. umkrystallisiertes Sulfamat verwendet wird. Eine analoge Umlagerung gelang leicht beim o- u. m-Tolylsulfamat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 320—27. 5/4.) DÜSTERBEHN.

Fritz Schlotterbeck, *Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazo-*

methan. (Vgl. S. 796.) Erwiderung an H. MEYER (S. 1118). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1826—27. 11/5. [11/4.] Würzburg.) BLOCH.

K. Ciesielski, *Über einige Derivate des p-Xylylcyanids.* Das aus *p-Xylylbromid* (krystallinisch, F. 31°, Kp. 218—220°) mit KCN erhältliche *p-Xylylcyanid* hat E. 18°, D^{22}. 0,9922. — Durch 72-stdg. Einleiten von H_2S in eine alkoh.-ammoniakal. Lsg. entsteht *p-Tolylacetylthioamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$; farblose, seideglänzende Krystalle (aus A.), F. 113—114°; l. in W. und Ä. — Bei der Reduktion mit Na in A. gibt das Cyanid *p-Tolyläthylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; Öl, Kp. 214,5°, D^{14}. 0,9342, Brechungskoeffizient (18°) 1,5240; zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_9H_{13}N \cdot HCl$, glänzende Blättchen, F. 216—217°; l. in W. u. A. — $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Blättchen, zers. sich bei 230°. — $C_9H_{13}N \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln (aus W.) oder Blättchen (aus A.), sll. in W. und A. — Durch Einw. von HNO_2 auf das p-Tolyläthylamin entsteht ein *sek.* und ein *prim. Alkohol*; ersterer ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 217—218°, D^{22}. 0,9972; der sek. A., ebenfalls ein farbloses Öl von ähnlichem Geruch, hat Kp. 220—221°, D^{22}. 0,99928. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 270—74. April 1906. Lemberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. R. Whitney u. **Alonzo Straw**, *Suspensionen in verdünnten Alkalilösungen.* BREDIG hat beobachtet, daß die Stabilität seiner kolloidalen Metallsgg. durch eine Spur Alkali erhöht wird. Das gleiche gilt für Emulsionen von *Terpentinöl*, *Carven*, *Carvon* und anderen organischen Fll. in W. Zur quantitativen Unters. dieser eigentümlichen Erscheinung wurden in je einer Versuchsreihe gleiche Mengen Terpentinöl etc. mit verschiedenen Mengen von verd. Alkali auf gleiche Volumina aufgefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und nach bestimmten Zeiten photographiert. Es ergab sich eine starke Abhängigkeit der Klärungsgeschwindigkeit vom Alkaligehalt. Das Optimum der Stabilitätserhöhung lag für Terpentinöl bei 0,008-n. NaOH, für Carven bei 0,0002-n. NaOH. Andere organische Emulsionen verhalten sich qualitativ ähnlich, ebenso Suspensionen von Kaolin und Ruß.

Wahrscheinlich ist die Ursache dieser Erscheinung in einer Veränderung der Oberflächenspannung zu sehen. Es ist zwar befremdlich, daß solch geringe Unterschiede in der chemischen Zus. so beträchtliche Änderungen der physikalischen Beschaffenheit verursachen sollen, doch ist ein derartiger Einfluß von geringen Alkalimengen von BLISS bei der Unters. von NEWTONschen Farbenringen beobachtet worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 325—29. März. [9/1.] Research Lab. General Elektric Company. Schenectady, N.-Y.) SACKUR.

A. M. Clover, *Die Terpenöle von Manilaelemi.* Als *Elemi* wird gewöhnlich ein Harz bezeichnet, das in verschiedenen Ländern (Mexiko, Zentralamerika, Brasilien, Guyana, Afrika, die Philippinen) gewonnen wird und verschiedenen botanischen Ursprunges ist; die das Harz liefernden Bäume gehören aber höchstwahrscheinlich alle zur natürlichen Familie der Burseraceen. Das Harz zeichnet sich durch beträchtlichen Gehalt an äth. Öl und in den meisten, wenn nicht allen Fällen dadurch aus, daß es beim Behandeln mit A. eine ziemlich ansehnliche Menge krystallisierter Substanz liefert, die in A. nur wl. ist.

Das meist verwendete Manilaelemi im besonderen kommt nach Unterss. von MERRILL (The source of Manila elemi. Publ. Bur. Govt Labs. Manila **29**. 51—55; 1905) von Canarium luzonicum; TSCHIRCH und CREMER haben als Stammpflanze Canarium commune angegeben (Arch. der Pharm. **240**. 313; C. **1902**. II. 135), das ein dem Manilaelemi völlig gleichendes Prod. liefert. Canarium luzonicum ist auf den Philippinen ziemlich weit verbreitet u. wird von den Tagalen „pili“ genannt; es teilt diese Benennung mit dem ihm nahe verwandten Canarium pachyphyllum,

das aber von den Eingeborenen nicht als Harzquelle ausgenutzt wird. Pili-Harz heißt im Spanischen gewöhnlich „brea", womit die Eingeborenen allerdings unterschiedslos auch alle ähnlichen Prodd. bezeichnen. Die Gewinnung des Harzes ähnelt derjenigen des Terpentins, auch hier sind Verwundungen der Bäume die Veranlassung zum Harzflusse. Das in den Handel gelangende Manilaelemi ist weich, klebrig und undurchsichtig, schwach gelb und riecht ganz angenehm; es hat gewürzhaften, etwas bitteren Geschmack. Einige Zeit lang der Luft ausgesetzt, erhärtet es allmählich durch und durch und wird spröde. Es löst sich leicht und, bis auf wenig W. (in sehr weichem Elemi etwa 5%) und körnige M., völlig in Ä., Chlf. und Bzl.; in Essigester, Aceton, Lg., Methyl- und Äthylalkohol ist es, wenn nicht bedeutende Mengen des Lösungsmittels angewendet werden, nicht völlig l., beim Lösen in diesen Mitteln hinterbleibt ein weißer, krystallinischer Rückstand, der bei Verwendung von A. etwa 25% des Ganzen ausmacht.

Das durch Wasserdampfdest. aus Elemi gewonnene Öl wird wenig gebraucht, ist aber schon mehrfach untersucht worden, so von Stenhouse, Deville, Wallach, Schimmel & Co. und Tschirch u. Cremer. Vf. untersuchte die flüchtigen Bestandteile nur von Manilaelemi. Da es schwer hält, alles äth. Öl daraus durch Dest. mit Wasserdampf zu gewinnen, zumal die hochsd. Anteile wegen zunehmender Zähigkeit des Rückstandes nur bei ziemlich hoher Temperatur übergehen, so destillierte Vf. das Harz im Vakuum; nach Entfernung des W. wurde bei 10—15 mm Druck der erste Anteil bei einer Badtemperatur von 125° bis höchstens 150° abdestilliert, eine zweite Fraktion ergab sich häufig beim Erhitzen bis auf 200°, der Rest wurde bei gleichbleibendem Drucke durch Erhitzen bis auf 250° gewonnen. Durch weitere Fraktionierung wurde die Mittelfraktion in Terpenöl u. hochsd. Anteile zerlegt. Von den untersuchten 21 Proben lieferten 10 reines *d-Limonen*, neun weitere enthielten mehr oder weniger *Phellandren;* von letzteren waren drei rechtsdrehend und besaßen einen entschieden niedrigeren Kp. als Phellandren und einen eigentümlichen, unbestimmbaren Geruch, es ist aber wenig wahrscheinlich, daß sie Pinen enthielten, eher könnte man an eines der bisher nicht näher charakterisierten Terpene der Limonenreihe denken. Von den übrigen sechs phellandrenhaltigen Ölen war eines linksdrehend und dies bestand hauptsächlich aus *l-Limonen*, die anderen, obwohl alle stark rechtsdrehend, zeigten erhebliche Schwankungen im Drehungsvermögen, die in einigen Fällen auf die Ggw. von l-Limonen zurückgeführt werden konnten. Zwei Harzproben ergaben optisch fast inaktive Öle, in denen *Terpinen* u. *Terpinolen* (letzteres nachgewiesen durch das Tetrabromid) aufgefunden wurden. Namentlich der Nachweis des Terpinolens ist bemerkenswert, weil es das erste Mal ist, daß dieses Terpen natürlich vorkommend gefunden wurde. Der KW-stoff, der sich übrigens durch wesentlich niedrigeren, zwischen dem des Phellandrens u. Limonens liegenden, Kp. auszeichnete, zeigte ferner die Eigentümlichkeit, sich bei längerem Stehen fast vollständig in Dipenten, wenig d-Phellandren und ein unbekanntes linksdrehendes Terpen umzuwandeln.

Die aus Elemi durch Dest. im Vakuum bequem und vollständig erhältlichen hochsiedenden Öle, die meist schwach linksdrehend waren, deren D^{20}_{D}. über 0,9 bis etwas über 1,0, und deren n_D n_D^{20} bei 1,495—1,515 lagen, sind Gemische verschiedener Verbb., von denen Sesquiterpene, Dioxyderivate von Terpenen u. Monoxyderivate von Sesquiterpenen in Betracht kommen. Auch hier zeigte sich große Verschiedenheit bei den einzelnen Proben, aber es ergab sich keinerlei Zusammenhang zwischen den Terpenölen und den entsprechenden hochsd. Bestandteilen.

Die Erwartung des Vfs., daß sich *α-* oder *β-Amyrin* in reinem Zustande in dem Harze eines einzelnen Baumes finden würde, hat sich nicht erfüllt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren sich ergebenden Prodd. erwiesen sich als Mischungen u. schmolzen stets bei fast der gleichen Temperatur.

Vf. hat auch den *Einfluß längerer Aufbewahrung des Harzes* studiert und gefunden, daß das darin enthaltene Limonen unverändert bleibt, während Phellandren und Terpinen weitgehende Veränderung erleiden; die Ausbeute an Terpenöl sinkt natürlich, wenn das Harz lange aufbewahrt wird. Ferner hat er das Harz der trocknen Dest. unterworfen und dabei nahezu 70% vom Gewichte des Harzes an Destillationsprodd., einschließlich 5—10% W., erhalten.

Beziehungen zwischen Alter und Geschlecht der Bäume, von denen das Harz gesammelt wurde, und den Bestandteilen der daraus destillierten Öle haben sich nicht ergeben; die Zus. des Öles wird aber beeinflußt durch das Alter des Harzes, die bei der Dest. angewandte Temperatur und schließlich durch die Zeitdauer der Dest. In verschiedenen Fällen, in denen frisches, weiches Harz der Dest. unterworfen wurde, ergab sich stets eine Ausbeute an Öl von 25—30% des Harzgewichtes.

Vf. hat die von ihm aus den verschiedenen Elemiölen isolierten, offenbar sehr reinen KW-stoffe zu einigen Verss. benutzt. Er konnte zunächst feststellen, daß reines *d-Limonen*, längere Zeit auf 180—220° erhitzt, keine wesentliche Veränderung erleidet und nur eine ganz unbedeutende Abnahme der Drehung zeigt. Die Umwandlung des Limonens in *Dipenten* durch einfaches Erhitzen auf 250—270° erfolgt nur außerordentlich langsam, selbst bei 380° bedarf es mehrstündigen Erhitzens, um die B. von Dipenten sicher nachweisen zu können. Dabei findet jedoch Polymerisation in weit höherem Maße statt, als Inversion. Limonen wird fast vollständig durch verd. H_2SO_4 in Eg.-Lsg. polymerisiert, dieselbe S. wandelt Limonen in absol.-alkoh. Lsg. in optisch-inaktive Terpene mit beträchtlich höherem Kp. um. H_2SO_4 in verd. A. hydratisiert Limonen zum großen Teil. Erhitzt man Limonenmonochlorhydrat, Kp_{12}. 89—91°, mit dem gleichen Gewicht Anilin längere Zeit auf dem Wasserbade, so besteht ein Teil des regenerierten KW-stoffes aus Dipenten.

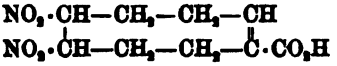
Das *Phellandren* des Elemiöles ist, wie sich aus dem F. des daraus dargestellten Nitrits ergibt, α-Phellandren; sein Nitrit besitzt die Eigentümlichkeit, in Lsg. beim Stehen eine schnelle Abnahme seiner optischen Aktivität zu zeigen, indessen ist diese Abnahme nicht auf eine Umwandlung des d- in das l-α-Nitrit zurückzuführen. Wie bekannt, nimmt die Drehung des Phellandrens beim Erhitzen infolge Veränderung schnell ab; ein gleiches, wenn auch langsamer, vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur. Phellandren liefert mit trockner HCl ein Additionsprod., das sich indessen beim Destillieren unter vermindertem Drucke zum großen Teil zers.; mit Brom gibt selbst der reinste KW-stoff ein nicht krystallisierendes Dibromid. Bei längerer Aufbewahrung des Phellandrens beobachtete Vf. die Ausscheidung eines krystallisierten Autoxydationsprod., feine Nadeln (aus Essigester), F. 164,5 bis 165,5°; seine Zus. ist die eines *Dihydroxyphellandrens*, $C_{10}H_{18}O_2$.

Terpinen unterscheidet sich in seinen Eigenschaften nicht wesentlich vom Limonen, ausgenommen im Brechungsvermögen. Es liefert bei der Oxydation mit 4%iger $KMnO_4$-Lsg. eine krystallisierte Säure, die indessen nicht einheitlich zu sein scheint. (The Philippine Journal of Science 2. 1—40. 19/4. Manila. Chem. Lab. des Bureau of Science.) HELLE.

E. Jungfleisch u. H. Leroux, *Über einige Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 327—36. 5/4. — C. 1906. II. 241. 520.) DÜSTERBEHN.

Paul Alexander, *Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukprodukten. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 181; C. 1905. I. 607.) In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. zunächst über *Verss. zur Darst. des Harriesschen Nitrosits „c“* aus den früher verwendeten Kautschuksorten. Dabei hat sich herausgestellt, daß unter den vom Vf.

gewählten Versuchsbedingungen aus Kautschuksorten verschiedener Art und Herkunft zwar einheitliche Verbb. entstehen, daß aber deren Zus. nicht der Formel des HARRIESschen Nitrosits, $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$, entspricht. Aus den ausgeführten Elementaranalysen ergibt sich für die erhaltenen Verbb. die Formel $C_9H_{12}O_6N_2$. Diese Formel setzt eine Abspaltung von C aus dem Molekül des Kautschuks voraus. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei der Rk. CO_2 entsteht. Unter Zugrundelegung der HARRIESschen Kautschukformel dürfte der Verb. $C_9H_{12}O_6N_2$ die nebenstehende Konstitutionsformel zukommen. Sie wäre dementsprechend als *5,6-Dinitrocycloocten-1-carbonsäure* zu bezeichnen. Das Verhalten der Verb. entspricht dem einer ziemlich starken S. Sie ist in wss. Alkalien, Ammoniak und Sodalsg. ll. u. wird aus diesen Lsgg. durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Gegen organische Lösungsmittel verhält sie sich ähnlich, wie das HARRIESsche Nitrosit „c", da sie in Aceton und Essigester ll., dagegen in Bzl., Chlf., CCl_4 und auffallenderweise auch in absol. A. und Ä. swl. oder praktisch unl. ist. Beim Erhitzen zers. sie sich unter schwachem Verpuffen und zwar je nach Art des Erhitzens bei 90—110°. Die früher (l. c.) bei den Verss. zur Darst. des WEBERschen Dinitrokautschuks erhaltenen Prodd. stimmen in ihrer Zus. im allgemeinen gleichfalls mit den Werten der Verb. $C_9H_{12}O_6N_2$, überein, so daß auch unter den dort gewählten Versuchsbedingungen Dinitrocyclooctencarbonsäure gebildet worden ist. Die auffallende Abweichung in der Zus. der kurz als „Nitrosat" bezeichneten Verb. von der Zus. des HARRIESschen Nitrosits „c" ist wahrscheinlich auf Verschiedenheiten in der Zus. der bei der Rk. benutzten nitrosen Gase zurückzuführen. Die bei der Einw. von Stärke auf Salpetersäure der vom Vf. angewandten Konzentration (D. 1,4) entstehenden Gase sind, wie die gasförmigen Dissoziationsprodd. des Bleinitrats, reich an N_2O_4, und sie vermögen sowohl nitrierend, als auch stark oxydierend zu wirken, während die von HARRIES benutzten Gase, die nach privater Mitteilung aus HNO_3 von der D. 1,25 und As_2O_3 entwickelt wurden, hauptsächlich aus N_2O_3 bestehen und deshalb ein weit geringeres Oxydationsvermögen besitzen müssen, als N_2O_4.



In analoger Weise, wie es bei den Rohkautschukproben geschehen war, wurde sodann das *Verhalten von vulkanisiertem Kautschuk bei der Einw. nitroser Gase* geprüft. Zu diesem Zwecke wurden aus den früher untersuchten Rohkautschuksorten verschieden stark vulkanisierte Proben dargestellt. Der Schwefelzusatz (7,5 und 15%) wurde so bemessen, daß bei den gewählten Vulkanisationsbedingungen auch die höher vulkanisierten Proben noch Weichkautschuk darstellten. Diese Verss. haben gezeigt, daß das Verhalten des weich vulkanisierten Kautschuks gegen N_2O_4 im allgemeinen dem Verhalten des Rohkautschuks entspricht. Der Vulkanisationsschwefel geht quantitativ in das Nitrosat über. Vf. sieht dies als einen Beweis dafür an, daß bei der Einw. von N_2O_4 auf Kautschuk eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens erhalten bleibt. Bringt man von der Nitrosatmenge, die bei den Verss. erhalten wurde, den gefundenen S in Abzug, so ist die Menge des Rückstandes größer, als sie der Rechnung nach sein dürfte. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der gebundene S teilweise zu SO- oder SO_2-Gruppen oxydiert wird. Aus 1 g Reinkautschuk wurden im Mittel 2,4 g schwefelfreies Nitrosat (d. h. Rückstand nach Abzug des S) erhalten.

Für die Best. der Kautschuksubstanz kann die Verwendung der Nitrosate nicht uneingeschränkt empfohlen werden. Dagegen lassen sich die Nitrosate vorteilhaft für die Best. des Vulkanisationskoeffizienten vulkanisierter Kautschukprodd. verwerten.

Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß die Resultate seiner Verss. für die Einheitlichkeit der in den verschiedenartigen Kautschuksorten enthaltenen Kautschuk-

KW-stoffe sprechen. Diese Identität erstreckt sich aber nicht auf den Polymerisationsgrad der Dimethylcyclooctadienmoleküle, der im Gegenteil mit großer Wahrscheinlichkeit als verschieden angesehen werden muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1070—78. 23/3. Spandau. Lab. der chem. Fabrik MAX FRÄNKEL und RUNGE.) ALEXANDER.

G. Schultz, G. Rohde und **F. Vicari**, *Über die Konstitution des o-Tolidins.* Die 3,3'-Stellung der beiden Methyle im o-Tolidin folgt daraus, daß man aus o-Tolidin und m-Jodtoluol dasselbe Ditolyl erhält (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1401; C. **1904**. I. 1433). Den Nachweis der 4,4'-Stellung der NH_2-Gruppen führten die Vff. dadurch, daß sie die GRIESSsche Benzidindicarbonsäure nach SANDMEYER in die entsprechende Dichlordiphenyldicarbonsäure überführten und deren Identität mit der durch Oxydation von Dichlorditolyl aus o-Tolidin (vgl. STOLLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1098) dargestellten Säure zeigten.

Nachweis der 3,3'-Stellung der Methyle des o-Tolidins. *m-Ditolyl* ist aus m-Bromtoluol und Na oder m-Jodtoluol und Kupferpulver nicht darstellbar, entsteht dagegen neben Toluol aus m-Jodtoluol und Na in Ä.; schwach gelblichgrünes Öl, Kp_{716}. 287—288°. Beim Vers. zur Darst. aus o-Tolidin durch Einw. von k. alkal. Zinnlsg. auf die Tetrazoverb. entstand ein roter, in W., konz. H_2SO_4 und verd. H_2SO_4 unl., stark zinnhaltiger Körper. Dagegen gelang die Darst. über das tetrazotolidinsulfosaure Na, das durch Einw. von überschüssiger k. Natriumsulfitlsg. auf eine schwefelsaure Tetrazotolidinlsg. entsteht; gelbe, an der Luft haltbare Nädelchen, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Durch Eintragen einer w. Lsg. in eine Lsg. von überschüssigem $SnCl_2$ in viel konz. HCl entsteht das HCl-Salz des *Tolidindihydrazins*, weiße, glänzende Blättchen. Das freie Hydrazin ist ein grauweißer Nd.; gibt mit Benzaldehyd oder Aceton swl. Hydrazone. — Die Oxydation zu Ditolyl erfolgt durch Dest. mit Kupferacetat. Das gebildete Ditolyl ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{718}. 286—287°; erstarrt, wie das aus m-Jodtoluol (s. o.), bei längerem Abkühlen auf —16° zu einer weißen, krystallinischen M., F. 5—7°. — Mit konz. HNO_3-H_2SO_4 entsteht *Dinitroditolyl*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$; schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 218°. Eine nebenbei entstehende, gelblichweiße, krystallinische Verb. ist wahrscheinlich ein isomeres Dinitroderivat. — Durch partielle Reduktion — Einfließenlassen einer alkoh. Suspension von 7 g Dinitroditolyl in eine sd. Lsg. von 7 g kryst. Schwefelnatrium und 3 g S in 70 ccm W. — entsteht *Nitroaminoditolyl*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 142—143°. Gibt in A. mit überschüssigem Sn und HCl o-Tolidin, charakterisiert durch die Diacetylverb.

Nachweis der 4,4'-Stellung der Aminogruppen im o-Tolidin. o-Tolidin liefert durch Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Eintragen in eine sd. Kupferchlorürlsg. durch Dest. zu reinigendes *Dichlorditolyl;* weiße, fettglänzende Blättchen, F. 52—53°. Zur Oxydation führt man dieses zunächst mit 2 Mol. PCl_5 im Rohr bei ca. 195° in *Dichlortolylenchlorid* über; weiße Nadeln (aus Aceton), F. ca. 137°; gibt durch 40-stdg. Kochen mit überschüssiger HNO_3 (D. 1,15) *Dichlordiphenyldicarbonsäure*, die weder durch Umkrystallisieren, noch über das Ba-Salz, dagegen über den mit CH_3OH und HCl darstellbaren Methylester rein zu erhalten ist; weiße Nädelchen, F. 323—324°. Der *Methylester* bildet weiße Nadeln, F. 134°. — Die Darst. der *Benzidindicarbonsäure* erfolgte über die aus o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub in h. alkal. Lsg. erhältliche *o-Hydrazobenzoesäure* (gelblichweißer Nd.). Die Umlagerung derselben gelingt mit sd. konz. HCl nicht, erfolgt dagegen mit sd. mäßig verd. H_2SO_4. Die Benzidindicarbonsäure (zeisiggrüne, in HCl l. Nadeln, F. ca. 300°) liefert beim Diazotieren und Eintragen der Lsg. in sd. Kupferchlorürdichlordiphenyldicarbonsäure, die beim Erhitzen über den F. *4,4'-Dichlordiphenyl*

gibt. (LIEBIGs Ann. 352. 111—31. 7/2. 1907. [13/10. 1906.] München. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

T. Nowosielski, *Über die Kondensation des Piperils mit Benzaldehyd und Ammoniak.* Piperil ist durch Oxydation von Piperonoin mit verd. oder konz. HNO_3 nicht darstellbar; wahrscheinlich entsteht dabei Dinitropiperil. — Durch 20-stdg. Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von 20 g Piperil und 6 g Benzaldehyd in 2600 g A. bei 60—70° entsteht *Piperilbenzolin:*

$$C_{22}H_{16}O_4N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3(C_3N_2H)\Big\langle{}^{C_6H_3:O_2:CH_2}_{C_6H_5};$$

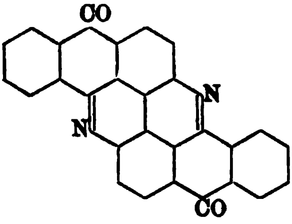
farblose, mkr. Täfelchen oder seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 251—253°; oxydiert sich in alkoh.-alkal. Lsg. an der Luft unter Lichtentw. zu Benzoesäure, Piperonylsäure und NH_3. — $C_{22}H_{16}O_4N_2 \cdot HCl$, weiße, mkr. Nädelchen (aus A.). — $(C_{22}H_{16}O_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, tiefgelber, krystallinischer Nd. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 276—78. April 1906. Lemberg. Univ.-Lab. von RADZISZEWSKI.) BLOCH.

Roland Scholl, *Konstitution und Synthese des Flavanthrens.* (Mit **Karl Holdermann** und **Johannes Mansfeld**.) Die B. des Flavanthrens aus β-Aminoanthrachinon erfolgt nach der Gleichung:

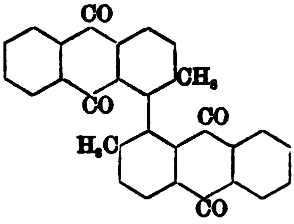
$$2C_{14}H_9O_2N = C_{28}H_{12}O_2N_2 + 2H + 2H_2O;$$

der abgespaltene H reduziert den Farbstoff zur Dihydroverb. Seine Konstitution (I.) wird durch folgende Synthese bewiesen:

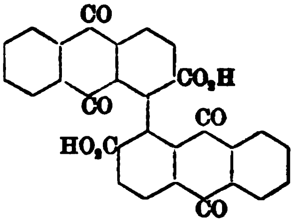
I.



II.



III.



2-Methyl-1-aminoanthrachinon wird unter Eliminierung der Aminogruppe in 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (II.) übergeführt; durch Oxydation entsteht daraus Dianthrachinonyldicarbonsäure, deren Amid mit KOH und Br nicht Diaminodianthrachinonyl, sondern direkt das um $2H_2O$ ärmere Flavanthren liefert.

Experimentelles. Die *Darst. des Flavanthrens* (Patentliteratur im Original) erfolgt am besten durch langsames Eintragen von 10 g β-Aminoanthrachinon in eine bei 60—80° hergestellte Lsg. von 35 g wasserfreiem $SbCl_5$ u. 1-stdg. Erhitzen zum gelinden Sieden ohne Rückfluß; glänzende, braungelbe Nadeln aus sd. Chinolin, von dem 1 kg bei 1—2-stdg. Kochen ca. 2 g löst. Schwerer l. ist es in sd. Nitrobenzol, noch weniger in Cumol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es ist schwach basisch und swl. in h., konz. HCl, leichter in Acetylchlorid bei Ggw. von sd. Chinolin. In konz. H_2SO_4 löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit tief orangegelber Farbe, die nach Zusatz von Borsäure beim Erwärmen in Grün umschlägt; rauchende, 30—40%ig. H_2SO_4 löst rotviolett, beim Erhitzen blau. — *2-Methyl-1-aminoanthrachinon* entsteht durch 1-stdg. Kochen von 1 Tl. Nitroverb. mit 3½ Tln. krystallinischem Schwefelnatrium u. 20 Tln. W.; Krystalle aus Eg. — Durch Diazotieren in konz., schwefelsaurer Lsg., Eintragen der Diazoniumlsg. in k. W., Zusatz von KJ und nachheriges Erwärmen erhält man *2-Methyl-1-jodanthra-*

chinon, $C_{15}H_9O_2J$ (braune Blättchen aus Eg., F. 169—169,5°), das durch Erhitzen mit Kupferpulver auf ca. 290° in *2,2-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl*, $C_{30}H_{18}O_4$ (II.), übergeht. Die Trennung desselben vom Kupferjodür und Cu erreicht man nach der Extraktion der gepulverten Schmelze mit Bzl. durch Reduktion mit alkal. Hydrosulfitlsg. und Wiederoxydation im Filtrat durch einen Luftstrom oder durch Digerieren mit verd. HNO_3 bei 50—60°. Verb. II. entsteht auch (nach **Max A. Kunz**) aus dem in konz., schwefelsaurer Lsg. dargestellten, mit wenig W., A. und Ä. gewaschenen und getrockneten Diazoniumsulfat des Methylaminoanthrachinons durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Kupferpulver; braungelbe Prismen (aus 70—80 Tln. sd. Xylol), F. 366—367° (korr.); ll. in sd. Anilin u. Nitrobenzol; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe.

Zur Darst. der *1,1-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure*, $C_{30}H_{14}O_8$ (III.), kocht man 50 g der Verbindung II. 1—2 Stdn. mit 35 g Chromsäure in 750 g Eg.; derbe, gelbbraune Krystalle (aus Eg.), beginnt bei 330° zu sintern, F. 334—337° unter Zers.; unl. in Bzl. und Lg., sll. in A. — Das *Amid*, $C_{30}H_{18}O_6N_2$, entsteht durch 1-stdg. Kochen von 5 g der Säure mit 10 g PCl_5 in 60 ccm Bzl. und Zusatz von überschüssigem alkoh. NH_3; blaßgelbe Krystalle (aus Eg.); zersetzt sich beim Erhitzen langsam anscheinend unter B. des Imids. Durch halbstdg. Sieden mit wss. KOH und Br geht es in Flavanthren über.

Anhang (bearbeitet mit **Carl Stoll**). Bei der Einw. von Metallsalzen auf 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon entsteht Dibromindanthren, bei Ggw. stark basischer Mittel, z. B. KOH oder $NaNH_2$ (DRP. 172 733; C. **1906**. II. 647) wahrscheinlich Dromflavanthren. Bei dem Versuch, diese Rk. durch Verwendung von acetyliertem Dibromaminoanthrachinon u. dadurch bedingte Verhinderung der Wasserabspaltung in einer Zwischenphase festzuhalten, unter Verwendung von Kupferpulver als Kondensationsmittel, entsteht ausschließlich Diacetylaminoanthrachinon. — Zur Darst. von *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NBr_2$, schüttelt man 20 g β-Aminoanthrachinon 9 Stdn. mit 600 g W. und 60 g Br; gelbbraune Prismen (aus Eg.), F. 239°. — Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetyl-1,3-dibrom-2-aminoanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$ (IV.); gelbgrüne Krystalle, F. 202°. Dieses geht durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 180—200° in *Diacetyl-2-aminoanthrachinon*, $C_{18}H_{13}O_4N$ (V.), über; gelbe Kryställchen (aus Eg.), F. 258°; entsteht auch direkt aus β-Amino-

$$\text{IV.}\quad C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H{\begin{matrix}\diagup Br^{(1)}\\ -N(COCH_3)_2^{(2)}\\ \diagdown Br^{(3)}\end{matrix}} \qquad\qquad \text{V.}\quad C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3\cdot N(COCH_3)_2^{(2)}$$

anthrachinon durch 8-stdg. Erhitzen mit 20 Tln. Essigsäureanhydrid auf 180°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1691—1702. 27/4. [27/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) Bloch.

A. Tschirch u. H. Cederberg, *Über das Glycyrrhizin.* (Vgl. Tschirch und Relander, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **1898**. 189.) Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, die Formel des Glycyrrhizins festzustellen, seine Spaltung aufzuklären und die Form zu ermitteln, in welcher sich der Körper in der Pflanze findet. — Zur Darst. der *Glycyrrhizinsäure* perkoliert man geschnittenes, russisches Süßholz, kocht die Perkolate auf, filtriert sie, dampft das Filtrat auf ein Drittel ein und versetzt es nach dem Erkalten vorsichtig nur so lange mit H_2SO_4, als noch ein flockiger Nd. entsteht. Letzteren wäscht man durch Kneten mit W. aus, preßt ihn ab, löst ihn in der dreifachen Gewichtsmenge A., filtriert die Lsg. und versetzt sie noch mit dem doppelten Volumen A. Hierdurch wird eine braungraue, N-haltige, gummiartige Substanz in reichlicher Menge gefällt, welche man abfiltriert. Das Filtrat dampft man zur Trockene, löst den Rückstand wieder in

A., versetzt die Lsg. mit Ä., wodurch eine geringe Menge einer dunklen, außerordentlich bitter und kratzend schmeckenden M. gefällt wird, filtriert und bringt das Filtrat zur Trockene. Die so gewonnene gereinigte Glycyrrhizinsäure ist ein gelbes, stark süßes Pulver, verhältnismäßig ll. in verd. A., Holzgeist, Eg., wasserhaltigem Aceton, schwerer in absol. A., unl. in Ä. und Chlf., ll. in h. W.; die wss. Lsg. wird beim Erkalten gallertig. Die weitere Reinigung der noch N-haltigen S. wurde über das primäre K-Salz vorgenommen. Zu diesem Zweck versetzt man die konz. alkoh. Lsg. der Glycyrrhizinsäure so lange mit alkoh. Kalilauge, bis letztere im geringen Überschuß vorhanden ist, und krystallisiert das sich als graugelbe, körnige Masse abscheidende tertiäre K-Salz zunächst aus Eg., später aus A. um. Farblose Krystalle von der Zus. $C_{44}H_{63}O_{19}K$, l. in h. W.; die intensiv süß schmeckende Lsg. gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte und färbt sich auf Zusatz von Alkali gelb. Durch Umsetzen dieses K-Salzes in verd. alkoh. Lsg. mit Bleiessig u. Zers. des Bleiind. mit H_2S erhält man die freie Glycyrrhizinsäure, $C_{44}H_{64}O_{19}$, farblose Schuppen aus Eg., Prismen aus A., F. 205° nach vorhergegangenem (170°) Sintern, l. wie das K-Salz, Geschmack sehr süß. Die reine Glycyrrhizinsäure ist also N-frei. Die Glycyrrhizinsäure ist eine dreibasische S., die sich in Ggw. von Lackmus u. Phenolphthalein glatt titrieren läßt; sie ist optisch inaktiv u. reduziert weder ammoniakalische Silberlsg., noch FEHLINGsche Lsg. Die primären Salze krystallisieren gut, nicht aber die tertiären; die Lsgg. der Alkalisalze werden durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt. $C_{44}H_{63}O_{19} \cdot NH_4$, farblose Blättchen aus Eg., l. wie das K-Salz, Geschmack stark süß. — Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat geht die Glycyrrhizinsäure in ein *Hexaacetylderivat*, $C_{44}H_{58}O_{19}(COCH_3)_6$, weißes, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver, F. 210°, über. Der Glycyrrhizinsäure kommt also die Formel $C_{41}H_{55}O_7(OH)_6(COOH)_3$ zu. Bei der Kalischmelze entsteht Essigsäure, Oxalsäure und eine eigentümlich riechende, in Ä. ll. Säure.

Durch 5-stünd. Kochen des K-Salzes mit 3%ig. H_2SO_4 wird die Glycyrrhizinsäure in 1 Mol. Glycyrrhetinsäure und 2 Mol. einer wahrscheinlich mit *Glucuronsäure* identischen S. gespalten, so daß die Glycyrrhizinsäure ein Diglykuronsäureäther der Glycyrrhetinsäure von der Formel:

$$C_{31}H_{45}O_5 \begin{cases} OHC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO \cdot CHOH \cdot COOH \\ COOH \\ OHC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO \cdot CHOH \cdot COOH \end{cases}$$

wäre. — *Glycyrrhetinsäure* (das Glycyretin früherer Autoren), $C_{32}H_{48}O_7$, farblose Nadeln aus Eg., F. 210°, ll. in A., wl. in Ä., geschmacklos. Die Glycyrrhetinsäure ist eine Monocarbonsäure, welche 2 OH-Gruppen enthält, daher bei der Acetylierung ein *Diacetylderivat*, $C_{32}H_{46}O_7(COCH_3)_2$, weißes, körniges Pulver, F. 219°, liefert. Bei der Oxydation mittels HNO_3 entsteht keine Pikrinsäure. Möglicherweise liegt in der Glycyrrhetinsäure eine aliphatische Oxysäure $C_nH_{2n-18}O_7$ vor, zumal der von TSCHIRCH u. RELANDER im Süßholzauszug aufgefundene *Mannit* nicht in der Droge vorgebildet ist, sondern erst im Laufe der Verarbeitung, wahrscheinlich aus der Glycyrrhetinsäure, entsteht.

Glucose begleitet die Glycyrrhizinsäure in der Droge. — Das *Glycyrrhizin*, die in der Droge enthaltene Muttersubstanz der Glycyrrhizinsäure, ist nicht das Ammoniumsalz, sondern ein Gemisch des Kalium- und Calciumsalzes der Glycyrrhizinsäure. Der Gehalt der Droge an Glycyrrhizin beträgt im Mittel 3%. (Arch. der Pharm. 245. 97—111. 30/3. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Über Rottlerin*. Vf. stellt fest, daß TELLE (S. 1333) u. HERRMANN

(vgl. THOMS, S. 637) unabhängig voneinander und zu gleicher Zeit über das Rottlerin gearbeitet haben und im wesentlichen zu den gleichen Resultaten gelangt sind. (Arch. der Pharm. **245**. 154—55. 30/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Harald Lundén, *Über die Beziehung zwischen den Affinitätskoeffizienten und der Hydrolyse der Salze der Isonitrosoketone.* Man kann nicht mit HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869) schließen: Wenn die Hydrolyse anomal ist, ist die betreffende Substanz eine Pseudosäure oder eine Pseudobase. Denn bei wirklich anomaler Hydrolyse bleibt sie anomal, auch wenn die Substanz eine Pseudosäure ist, oder wenn nach der B. des Salzes eine molekulare Umlagerung eintritt, muß die Hydrolyse normal sein, falls man wie bei HANTZSCHs Pseudosäuren annimmt, daß die Umwandlung reversibel ist. Ist die Umwandlung aber irreversibel, so kann der berechnete Grad der Hydrolyse höchstens zufällig mit dem beobachteten übereinstimmen.

Da vielleicht die Annahme, daß die betreffende anomale Substanz ein amphoterer Elektrolyt ist, die Diskrepanz erklären kann, untersucht der Vf. das Verhalten von *Isonitrosomethylpyrazolon* und von *Isonitrosoaceton*, die nach HANTZSCH beide Pseudosäuren sind; sie sind indes weder amphoter, noch anomal. Die *K.* für *Anilin* zwischen 15 und 40° wird neu bestimmt, und zwar aus der Hydrolyse zweier Salze, des Chlorhydrats und des Acetats, deren Hydrolysegrade aus Leitfähigkeitsdaten abgeleitet werden. Für den Dissoziationsgrad des Anilinacetats setzt der Vf. die für Ammoniumacetat und -benzoat geltenden Werte ein, nicht wie sonst üblich die für Salze starker SS. und Basen erhaltenen Werte. Die Hydrolyse beider Salze wird aus den — neu bestimmten — *K.K.* berechnet. (K_b. für NH_4OH bei 15° $1{,}71 \times 10^{-5}$, bei 25° $1{,}89 \times 10^{-5}$, bei 40° $2{,}03 \times 10^{-5}$; K_a. für *Essigsäure* $1{,}857 \times 10^{-5}$ bei 15°, $1{,}856 \times 10^{-5}$ bei 25°, $1{,}806 \times 10^{-5}$ bei 40°.) Beide Ammoniumsalze sind weniger stark dissoziiert als Kaliumsalze. Für das Anilin ergeben sich in guter Übereinstimmung aus der Hydrolyse beider untersuchten Salze: K_b. bei 15° $3{,}06 \times 10^{-10}$, bei 25° $4{,}57 \times 10^{-10}$, bei 40° $7{,}56 \times 10^{-10}$. Nicht hydrolysiertes Anilinacetat ist etwa so stark dissoziiert wie $CaCl_2$. Für die Best. der *K.K.* von schwachen Basen u. SS. (*K.* 10^{-7} bis 10^{-10}) empfiehlt sich die Best. der Hydrolyse des Anilinsalzes, bezw. des Acetats.

Der F. des *Isonitrosomethylpyrazolons* ist 132°. Das Anion ist rot, das der nicht dissoziierten Moleküle gelb. In sehr verd. Lsgg. ist die Farbe wieder gelb. Die Hydrolyse des Na-Salzes ist äußerst gering. Der Vf. bestimmt im Laufe der Unters. die Grenzwerte des molekularen Leitvermögens von HCl ($v = 2500$). Er findet bei 15° 358,8, bei 25° 422,1, bei 40° 513,0, woraus unter Benutzung der KOHLRAUSCHschen Zahl für die Beweglichkeit des Cl folgt, daß die Beweglichkeit des H-Ions bei den drei Temperaturen 297,6, 346,6 und 414,2 ist. Als *K.* des Isonitrosomethylpyrazolons folgt aus dem Leitvermögen ($v = 200$ und 400) $K_a. \times 10^8$ bei 15° = 0,88, bei 25° = 1,17, bei 40° = 1,70. Aus der Hydrolyse des Anilinsalzes ergeben sich fast identische Werte, die Hydrolyse ist also keineswegs anormal. K_b. des Isonitrosomethylpyrazolons muß kleiner als 10^{-14} sein; es ist also kein amphoterer Elektrolyt. Die Neutralisationswärme des Anilins berechnet sich aus den *K.K.* zu 7110 cal. bei 20°, in guter Übereinstimmung mit Versuchen. Die Dissoziationswärme ist also bei 20° —6700 cal. Die Dissoziationswärme der Essigsäure ist bei 20° Null und bei 32,5° +340 cal., die des Ammoniaks bei 20° —1700 cal., bei 32,5° —900 cal. Auch hier stehen die berechneten und die gefundenen Neutralisationswärmen im besten Einklang.

Für das Isonitrosomethylpyrazolon berechnen sich bei 28° die Dissoziations- und die Neutralisationswärme zu —4600 und +8900 cal.

Für die Grenzwerte des Leitvermögens von SS. mit 12—30 Atomen berechnet der Vf. eine Tabelle, welche die Temperaturen 0—50° umfaßt.

Der F. des reinen *Isonitrosoacetons* ist +66°. Die Hydrolyse des Ba-Salzes wird nach der Verseifungsmethode bestimmt. K_a. bei 25° ergibt sich zu $3{,}8 \times 10^{-9}$, aus dem Leitvermögen folgt ca. 3×10^{-9}. Der letztere Wert ist aber unsicher, weil das Leitvermögen der Lsg. nur ca. 4 mal so groß war als das des W. Durch Vergleich der Farbentöne, welche Lackmus mit verschiedenen, sehr schwachen SS. mit bekannten *K.K.* gibt, folgt ebenfalls ca. 3×10^{-9}. Die Hydrolyse ist also absolut normal. Auch das *Isonitrosoaceton* hat einen Wert für K_b., der kleiner als 10^{-14} ist.

Der erhöhende Einfluß der C=O-Gruppe auf die K_a. der Oxime ist sehr groß, wie eine Zusammenstellung aller bisher bestimmten Werte zeigt, während die Gruppen CH_3 oder C_2H_5 schwächend wirken.

Einige Verss. macht der Vf. mit dem *Phthalimid* (F. 229,0—229,3°). In W. und in verd. HCl ist die Löslichkeit die gleiche: bei 25° 0,0361 g in 100 g Lsg. Es hat also keine basischen Eigenschaften. Aus dem Leitvermögen ergibt sich *K.* zu ca. 3×10^{-8}, aus colorimetrischen Vergleichen mit schwachen SS. $3—7 \times 10^{-9}$. Die Größenordnung der letzteren Werte ist richtig.

Der Vf. kritisiert zum Schluß HANTZSCHs Theorie der Pseudosäuren. In allen einwandsfrei untersuchten Fällen hat man keine „anomale Hydrolyse" beobachtet. Der große Temperaturkoeffizient des Leitvermögens und damit die großen, negativen Dissoziationswärmen finden sich bei den meisten schwachen und auch bei starken SS.; sie sind keine ausreichenden Kriterien für das Bestehen einer Anomalität. Das dritte Kriterium, das anomale Leitvermögen in wss.-alkoh. Lsgg., hält ebenfalls nicht Stich. Sicher zeigt nur eine langsame Neutralisation die Umlagerung bei der Salzbildung an. (Journ. de Chim. physique 5. 145—85. 30/4. 1907. [Dez. 1906.] Stockholm. Phys.-chem. Lab. des NOBEL-Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Th. Curtius, August Darapsky und **Ernst Müller**, *Berichtigungen zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Beiträge zur Kenntnis des sogenannten „Dihydrotetrazins" und der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-[acylhydrazone]*. (Vgl. S. 280 und 944, sowie Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2618; C. **1906**. II. 1440.) Die Vff. stellen fest, daß BÜLOW selbst einen eindeutigen Beweis für die Auffassung des *„Dihydrotetrazins"* als *N-Aminotriazol* noch nicht erbracht hat. Der seither bekannte genetische Zusammenhang des N-Aminotriazols mit der sogenannten Dihydrotetrazindicarbonsäure läßt keinerlei Rückschluß auf die Konstitution der letzteren zu. Die Angaben von BÜLOW u. LOBECK (S. 944) sind keine Ausfüllung einer Lücke der Arbeit von SCHÄFER u. SCHWAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **51**. 180; C. **95**. I. 642). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1470—77. 13/4. [11/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

J. H. Long, *Über die Gewichtszunahme bei der Hydrolyse von Casein*. Vf. liefert weitere experimentelle Beiträge über die Aufnahme von W. u. von Salzsäure während der Hydrolyse. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Vergl. auch S. 1278.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 295—99. März. [Dez. 1906.] Chicago. Northwestern Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

S. F. Acree und **W. A. Syme**, *Einige Konstituenten des Giftsumachs (Rhus toxicodendron)*. (Kurzes Ref. nach Amer. Chem. Journ. siehe C. **1906**. II. 1441.)

Nachzutragen: Der nicht giftige Teer wurde durch Oxydation mit HNO_3 in Pikrinsäure und andere noch näher zu untersuchende saure Substanzen übergeführt. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH wurden stark gefärbte SS. erhalten. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 547—73. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

A. Tschirch und **J. Edner**, *Über den englischen und französischen Rhabarber.* Vff. fanden in einem englischen Rhabarber Chrysophansäure, Emodin, Isoemodin, aber kein Rhaponticin, in einem französischen Rhabarber dagegen Rhaponticin, Chrysophansäure u. Chrisopontin, aber kein Emodin und kein Rhein. Aus diesem Befund läßt sich auf Grund der seither erzielten Ergebnisse folgern, daß der untersuchte englische Rhabarber wahrscheinlich von Rheum officinale, keineswegs aber von Rheum Rhaponticum stammte, während der untersuchte französische Rhabarber aus Rhaponticwurzeln bestand. Da O. HESSE in dem von ihm untersuchten englichen Rhabarber Rhaponticin gefunden hat, muß auch Rhapontic in England gebaut werden. — *Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon* (*Tetrahydromethoxychrysophanol?*) wird jetzt *Chrysopontin*, *Tetrahydrodioxydimethylanthrachinon Chrysorhapontin* genannt. (Arch. der Pharm. **245**. 139—49. 30/3. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Walther Löb, *Über den Aufbau und Abbau des Zuckers in der Natur.* (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 117—35. [7/3.*] — C. **1905**. II. 1609; **1906**. I. 1556; II. 692.) DÜSTERBEHN.

Eugène Charabot, *Übersicht der neueren Arbeiten über die Riechstoffe.* Eine zusammenhängende Darlegung der Ergebnisse, die die pflanzenphysiologischen Verss. des Vfs. und seiner Schüler, sowie anderer Forscher (PASSY, HESSE, H. und ZEITSCHEL) gezeitigt haben, und eine ausführliche Schilderung der Fortschritte der chemischen Forschung auf dem Gebiete der Riechstoffe und der äth. Öle in den letzten Jahren. (Moniteur scient. [4] **21**. 157—71. März. 308—30. Mai.) HELLE.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Bildung und Verteilung des ätherischen Öles in einer perennierenden Pflanze.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 280—90. 20/3. — C. **1906**. II. 533; ROURE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

Robert Harcourt, *Frühstücksmittel: Ihre chemische Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Kosten.* Die Arbeit enthält Analysen einer Reihe von sogenannten „Frühstücksmitteln“, Präparate, die aus Cerealien oder anderen pflanzlichen Nahrungs- und Genußmitteln bereitet werden. Es wird ganz besonders ihr Nährwert berücksichtigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 240—43. 30/3. [10/5*.] Toronto.) PROSKAUER.

J. Harvey Borden, *Die Ausscheidung von Indoxylsulfat im Harn Irrsinniger.* Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu der Überzeugung, daß die Anwesenheit von Indol kein wichtiger Faktor in Harn bei Psychose ist, die Menge desselben ist nicht konstant vermehrt, es ist eine wechselnde, vorübergehende Erscheinung. Auch über die Menge des Harnes finden sich einige Angaben. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 575—602. März 1907. [15/11. 1906.] New-York. Patholog. Inst.) BRAHM.

Otto Folin, *Das Auftreten und die Bildung von Alkylharnstoffen und Alkylaminen.* Vf. fand in einigen *Harnen*, speziell bei Typhus, *Methylharnstoff* u. nachweisbare Mengen von *Methylamin*. Dieselben leiten sich von gewöhnlichen Amidosäuren, daher von allen Proteinen, her. Nach N-reicher Kost werden ca. 4—6% des Harnstoffs als Methylharnstoff ausgeschieden. Bei N-armer Kost, besonders bei

Typhus, enthält das im Harn ausgeschiedene NH_3 ca. 5—6°/₀ Methylamin. (Journ. Biol. Chem. 3. 83—86. März. [4/2.] Waverley, Mass. Mc Lean Hospital. Chem. Lab.)

Brahm.

H. D. Dakin, *Untersuchungen über die Oxydationsform einfacher aliphatischer Substanzen im tierischen Organismus (Essigsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Glykokoll und Glykol).* Zwecks Aufklärung der Oxydationsvorgänge im tierischen Organismus stellte Vff. eine Reihe von Unterss. an, speziell über das Schicksal der Essigsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure u. des Glykols und Glykokolls. Nach Eingabe von Acetaten konnte Oxalsäure nicht festgestellt werden, ebensowenig ließen die Verss. den Schluß zu, daß Oxalsäure im normalen tierischen Organismus das Prod. der Verbrennung von Acetaten ist. Glykolsäure vermehrt bei Kaninchen in geringem Maße die Oxalsäureausscheidung. Weder die freie S., noch das Ca-Salz rufen bei Gaben per os Oxalsäure hervor. Auch tritt keine Steigerung der Ausscheidung flüchtiger Fettsäuren (Ameisensäure) auf. Vermehrte Allantoinausscheidung konnte nicht nachgewiesen werden. Nach Ansicht Vfs. wird die Glykolsäure im tierischen Organismus über die Glyoxylsäure und Oxalsäure zu CO_2 und H_2O verbrannt. Glyoxylsäure wird zu Oxalsäure verbrannt. Oxalsäure wird in geringen Gaben völlig verbrannt, unvollständig bei größeren Gaben. Nach Glykolverfütterung konnte deutlich Oxalurie festgestellt werden. In Übereinstimmung mit anderen Autoren konnte Vf. nach großen Gelatinegaben eine schwache Oxalurie feststellen. Des weiteren beschreibt Vf. eine Modifikation der Oxalsäurebestimmungsmethode, ebenso eine solche zum Nachweis des Allantoins. Die Angaben Loewis konnte Vf. nicht bestätigen und hält dessen Methode der Allantoinbest. für unbrauchbar. (Journ. of Biol. Chem. 3. 57—79. März. [4/2.] New-York. Lab. von Dr. C. A. Herter.)

Brahm.

R. Kobert, *Beiträge zur Kenntnis einiger Pyrazolonderivate.* Vf. behandelt einige dem Antipyrin nahe stehende Pyrazolonderivate sowohl von chemischen wie von pharmakologischen Gesichtspunkten aus. Was zunächst den chemischen Nachweis der wss. Lsgg. (1 : 100 bis 1 : 1000) von Antipyrin, 3-Antipyrin, Isoantipyrin, Nitroso- und Aminoantipyrin, Pyramidon, 3-Pyramidon, Jodmethylpyramidon, Isopyramidon und von Thyopyrin anlangt, so wurden die gleichen oder fast gleichen Rkk. gegen folgende Reagenzien gefunden: Ferd. Mayers, Scheiblers, Sonnenscheins, Dragendorffs, Bouchardats, Marmés Reagens, Silicowolframsäure + HCl, Gerbsäure, Ferrocyankalium + 1 Tropfen verd. H_2SO_4, Esbachs Reagens, Platinchlorid, Chromsäure, Kaliumdichromat. Die unterscheidenden Rkk. mit $FeCl_3$, $AuCl_3$, $KMnO_4$, KNO_2, $AgNO_3$, Millons Reagens, Bromwasser, HNO_3, Wandelins Reagens, Jodsäure + Stärkelsg. sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Was die Ausscheidung der in Rede stehenden Substanzen anlangt, so konnte folgendes ermittelt werden. Das *3-Antipyrin* geht bei Fröschen, Kaninchen, Katzen und Hunden in den Harn über. In dem Harn der Warmblüter läßt sich ein gepaarter und ungepaarter Anteil nachweisen. Analog verhält sich das *Isoantipyrin.* Das *4-Aminoantipyrin* tritt im Harn teils als solches, teils als ein Chromogen, bezw. als Farbstoff auf, infolge wovon der Harn an der Luft spontan bei alkal. Rk. eine rote Farbe annimmt. Das *3-Pyramidon* ließ im Gegensatz zu Jaffes Verss. mit Pyramidon im Harn der Versuchstiere keine Rubazonsäure auftreten, sondern es erscheint vermutlich unverändert im Harn wieder. Alle drei Antipyrine, sowie das Aminoantipyrin, das gewöhnliche Pyramidon u. das 3-Pyramidon werden nach subcutaner Einverleibung rasch resorbiert u. verlassen die Blutbahn, außer durch die Nieren, auch durch die Speicheldrüsen, die Magen- u. die Dünndarmschleimhaut. In anderen Organen konnten wenigstens Spuren der Körper ebenfalls nachgewiesen werden. Unterss. über die Wrkg. der drei Antipyrine u. des Amino-

antipyrins ergaben, daß das giftigste von allen das 3-Antipyrin (tödliche Dosis für Mittelfrösche 30 mg) und das Isoantipyrin zwischen dem vorigen u. dem Antipyrin (tödliche Dosis bei 50 mg) steht. Das 4-Aminoantipyrin ist viel weniger giftig und wird in Dosen von 150 mg spurlos vertragen. — Das 3-Antipyrin ist auch bei Warmblütern giftiger als das gewöhnliche Antipyrin. Die tödliche Dosis beträgt für letzteres pro kg Hund 0,21—0,22 g, für kg Katze 0,17 g (beim Antipyrin mehr als doppelt soviel); ebenso bei Pflanzenfressern. Isoantipyrin steht auch bei Warmblütern an Giftigkeit dem 3-Antipyrin sehr nach (tödliche Dosis 0,6—0,8 pro kg Tier.) Alle drei Antipyrine — namentlich das 3-Antipyrin — sind krampferregend. — Einführung der Aminogruppe verstärkte die reizende Wrkg. des Antipyrins nicht; das Aminoantipyrin ist sicher weniger giftig als das Antipyrin. — Pyramidon und 3-Pyramidon unterscheiden sich in ihren Wrkgg. auf Frösche sehr wesentlich. Dosen von 20—30 mg Pyramidon töten nach heftigsten Krämpfen, beim 3-Pyramidon wirkt diese Dose nur depressiv, nicht tötend. Auch die *Jodmethylverb.* des 3-Pyramidons ist viel ungiftiger, als das gewöhnliche Pyramidon. — Die kleinste letale Dose des gewöhnlichen Pyramidons liegt für Hunde und Kaninchen bei 0,4 g, für Meerschweinchen bei 0,3 g, für Katzen bei 0,26 g, das Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon) ist demnach 6—8 mal stärker giftig, als das einfache Aminoantipyrin. Bei Katze, Kaninchen, Hund u. Meerschweinchen war das 3-Pyramidon in Dosen noch wirkungslos, die beim gewöhnlichen Pyramidon mit Sicherheit töten. — Ferner wurden noch einige weitere Substanzen der Antipyringruppe auf ihre Wirksamkeit geprüft. Das *o-Aminoantipyrin* ist, wie das *4-Aminoantipyrin* viel ungiftiger als das Antipyrin; das *1-o Acetylaminoantipyrin* ist in Mengen von 0,1 g pro kg Warmblüter unschädlich; das *Isopyramidon* wird, wie das 3-Pyramidon in mehr als doppelt so großen Dosen wie das gewöhnliche Pyramidon vertragen. Das 4-Allylantipyrin ist eine relativ giftige Substanz und ruft schon bei Dosen unter 0,3 g pro kg Tier den Tod herbei; ebenso ist das Azoantipyrin sehr giftig. (Ztschr. f. klin. Med. **62.** 1—43. März. Rostock.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Fortschritte im 2. bis 4. Vierteljahr 1906. (Chem. Ztschr. **5.** 489—92. 1/11. 512—15. 15/11. 1906; **6.** 143—46. 15/4. 160—62. 1/5. 1907. Stettin.) BLOCH.

P. G. Heinemann, *Die Beschaffenheit der durch Milchsäurebakterien erzeugten Milchsäure.* Vf. folgert aus seinen Verss.: Bei gewöhnlicher Temperatur sauer gewordene Milch enthält hauptsächlich d-S.; bei 37° gesäuert, bildet sie r-S. mit einem Überschuß von l-S., letzteres nach mehrtägigem Stehen. Streptococcus lacticus und Streptococcus pyogenes erzeugen dieselbe Milchsäureart d S. Bacillus aerogenes aus Milch (B. acidi lactici) und Bacillus aerogenes (ESCHERICH) bilden beide l-Milchsäure. Die in natürlicher saurer Milch erzeugte S. wechselt je nach der Menge von Streptococcus lacticus oder B. aerogenes. Je mehr B. aerogenes, desto mehr l-S. Auch die Temperatur spielt eine Rolle; bei 37° wird mehr l-S. gebildet, als bei Zimmertemperatur. Auch die Dauer der Gärung ist von Einfluß auf die stärkere B. von l-S. Racemische Milchsäure ist als Prod. einer Bakterienspezies nicht bekannt, sondern das Prod. zweier verschiedener Mikroorganismen. Die Anwesenheit von Streptococcus lactis ist für Molkereizwecke erstrebenswert, da derselbe nur d-S. erzeugt und keine flüchtigen SS., Gase oder Äthylalkohol. Journ. of Biol. Chem. **2.** 603—12. März 1907. [23/11. 1906.] Chicago. Univ. Bakt. Lab.) BRAHM.

J. S. Surie, *Verfälschung von Pfeffer* mit mehr als 50% Pfefferabfall, feingemahlenen Schalen, Stärke u. Reismehl, konnte Vf. durch Best. der äußeren Eigenschaften, durch die mikroskopische Unters., die Best. des Gehaltes an W., Stärke und Cellulose nachweisen. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 447—48. 27/4. [April.] Gorinchem.) LEIMBACH.

Pharmazeutische Chemie.

Ferdinand Flury, *Pharmazeutische Chemie.* Bericht über Neuerungen und Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 613—23. 12/4. 646—53. 19/4. [9/2.].) BLOCH.

von Sztankay, *Anisotheobromin.* Das Anisotheobromin ist ein weißes, kaum hygroskopisches Pulver, wl. in k., ll. in h. W. Die Lsgg. reagieren alkal. Wl. in konz. A., leichter l. in verd. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. und Benzin. Aus den wss. Lsgg. fällen SS. einen krystallinischen Nd. Beim vorsichtigen Erwärmen schm. es unter Bräunung und Zers. u. Entw. aromatischer Dämpfe und Hinterlassung einer stark geblähten, leicht verbrennlichen Kohle. Nach dem Verbrennen der Kohle bleibt ein Rückstand von Na_2CO_3. — Das *Theobromin-Natriumanisat* entspräche der Formel $C_7H_7N_4O_2NaC_6OCH_3,COONa$. Mol.-Gew. = 376. Theobromingehalt = 47,87%, Natriumtheobromatgehalt = 53,72%, der Natriumanisatgehalt = 46,3%. Seine Wasserlöslichkeit ist viel geringer als die des Diuretins, zeigt auch größeren Widerstand gegen CO_2-Gehalt der Luft. Identitätsprüfung: Aus einer wss. Lsg. scheiden SS. reines Theobromin und Anissäure (weißer Nd.) ab. Der ausgewaschene, in konz. A. gel. Nd. wird nach Verdunsten des A. in Chlf. gel., die Lsg. im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Ammoniumhydroxydlsg. behandelt, purpurrot (Theobromin). Das alkoh. Filtrat gibt mit Ferrichloridlsg. keine veilchenblaue Färbung; sie bleibt gelblich. Wird die zur Trockne eingedampfte alkoh. Lsg. mit Ä. extrahiert, so muß F. des Rückstandes 180° sein. (Pharm. Post **40**. 322. 28/4. Lab. von G. HELL & Co.) RONA.

E. Fourneau, *Über das Atoxyl.* Das Atoxyl (C. **1902**. I. 947) ist nicht, wie die Fabrikanten dieses Arzneimittels angeben, das Anilid der Metaarsensäure, sondern das Mononatriumsalz des Orthoarsensäureanilids, $C_6H_5 \cdot NH \cdot AsO(OH) \cdot ONa + 2H_2O$, enthält also nicht 37,69, sondern 29% As und ist bereits 1863 von BÉCHAMP dargestellt worden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 332—33. 1/4.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

A. Clausset, *Über die industrielle Gasanalyse.* Vf. bespricht, wie er mit verhältnismäßig einfachen Mitteln in einer allen praktischen Forderungen genügenden Weise eine Batterie zahlreicher Gaserzeuger kontrolliert. (Bull. Soc. Chim. Belgique **20**. 335—43. Okt. [1/9.*] 1906. Charleroi.) LEIMBACH.

I. K. Phelps u. J. L. Hubbard, *Die Anwendung von Bernsteinsäure als Urtiter der Alkalimetrie und Acidimetrie.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 361—64. 17/4. — C. **1907**. I. 1219.) HAHN.

G. Lunge, *Schwefelbestimmung im Pyrit.* Schlußwort gegenüber DENNSTEDT und HASSLER (S. 990). (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 191. 1/2. [15/1.].) BLOCH.

R. Lucion u. D. de Paepe, *Analyse des wasserfreien Ammoniaks.* Sehr genaue Resultate bei der Analyse wasserfreien NH_3 haben Vff. nur mit der Methode von BUNTE u. EITNER (Journ. f. Gasbeleuchtung **1897**. 174) erhalten. (Bull. Soc. Chim. Belgique **20**. 347—51. Okt. 1906.) LEIMBACH.

Otto Folin, *Über die Reduktion von Bariumsulfat bei der gewöhnlichen gravimetrischen Bestimmung.* Vf. verwahrt sich gegen Angriffe S. F. ACREEs (Journ. of Biol. Chem. **2**. 135; C. **1906**. II. 1356) auf seine Arbeit. (Journ. of Biol. Chem. **3**. 81—82. März. [4/2.].) BRAHM.

L. L. de Koninck, *Über die Löslichkeit und das Auswaschen der Niederschläge von Bleisulfat.* Ausführliche Verss. führen zu dem Schluß, daß das Auswaschen der $PbSO_4$-Ndd. mit schwefelsaurem W. vorteilhaft ersetzt werden kann durch Auswaschen mit einer 0,7%ig. Ammoniumsulfatlsg., weil diese Art Waschung kein Nachwaschen mit A. erfordert. Die kleine Menge $(NH_4)_2SO_4$, die im Filter u. im Nd. zurückbleibt, stört der Veraschung des Filters nicht, für das Glühen des $PbSO_4$ aber ist sie eher vorteilhaft, weil sie seiner Reduktion entgegen arbeitet. (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 141—49. April. [Jan.] Lüttich. Lab. de Chimie analytique de l'Univ.) LEIMBACH.

Arthur Westerkamp, *Elektrolytische Bestimmung des Bleies in Zinn-Blei-Legierungen und Weißblechen.* Bei der Behandlung von Zinn-Blei-Legierungen mit HNO_3 soll sich angeblich neben in HNO_3 unl. Zinndioxyd auch zinnsaures Blei bilden, so daß vorgeschlagen wurde, die geraspelte Legierung mit einem Gemisch von S u. Soda zu schm., die Schmelze mit h. W. auszulaugen und das unl. Bleisulfid abzufiltrieren. Vf. hat bei einem Vergleich der beiden Methoden festgestellt, daß sich um so weniger Blei mit dem Zinndioxyd zu zinnsaurem Blei vereinigt, je höher die Konzentration der HNO_3 ist, und daß man bei Verwendung von roter rauchender HNO_3, D. 1,52, zu Resultaten gelangt, die von dem wirklichen Bleigehalt nur um 0,07—0,09% abweichen. Man fällt das Pb aus der salpetersauren Lsg. am besten auf elektrolytischem Wege als PbO_2 mit Hilfe eines Stromes von 0,2 Amp. u. 2—3 Volt. — Zur Unters. der Verzinnung von Weißblech kratzt man mit dem Messer eine möglichst feine Schicht herunter, behandelt diese mit HNO_3, D. 1,52, und bestimmt das Blei auf elektrolytischem Wege. Sofern die Menge des mit abgekratzten Eisens nicht zu groß ist, hat dieses keinen wesentlichen Einfluß auf die Bleielektrolyse; nach der Abscheidung des Pb als PbO_2 kann dann das Fe gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Best. des Sn schm. man den Zinndioxydrückstand mit 3 Tln. Soda und 3 Tln. S, laugt die Schmelze mit h. W. aus, den sehr geringen Rückstand von PbS unberücksichtigt lassend, füllt die Lsg. des sulfozinnsauren Na auf ein bestimmtes Volumen auf, macht einen aliquoten Teil der Lsg. durch Natronlauge stark alkalisch und elektrolysiert die Fl. mit einem Strom von 0,2—0,3 Amp. und 2—3 Volt. Wenn man Blei und Eisen bestimmt, kann die umständliche Zinnbestimmung auch unterbleiben. (Arch. der Pharm. **245**. 132—39. 30/3. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

K. Friedrich, *Zur quantitativen Bestimmung minimaler Mengen von Silber und Gold.* Die der trockenen Probe anhaftenden Fehlerquellen — Verschlacken, bezw. Verflüchtigen des Ag u. Au beim Schmelzen, Ansieden u. Abtreiben, Einfluß des Edelmetallgehaltes der Zuschlagsmaterialien — können vernachlässigt werden, wenn man es nicht mit zu armen Probesubstanzen zu tun hat. Bei solchen ist aber eine Erhöhung der Empfindlichkeit der trockenen Probe wünschenswert, und der Vf. versucht, das Probierblei mit in minimum 0,3 g *p·t* Silber- u. ca. 0,005 g *p·t*

Goldgehalt durch im Handel vorkommende Zinksorten mit 0,02 g $p \cdot t$ Silber- und gar keinem Goldgehalt zu ersetzen. Es hat sich gezeigt, daß Zn, ähnlich dem Pb, nicht als Ansammlungsmittel verwendet werden kann, weil Zn zu niedrig sd. (902°), und weil das geschmolzene Metall sich mit einer Oxydhaut überzieht, welche die Vereinigung der einzelnen Kügelchen zu einem einzigen König erschwert. Dagegen kann Zn als Fällungsmittel für Ag und Au benutzt werden. Man versetzt die salzsaure Lsg. der Probesubstanz mit Zn, filtriert den erhaltenen Nd., bezw. verbleibenden Rückstand ab und untersucht ihn auf trockenem Wege. In diesem Sinne untersuchte der Vf. Kochsalz, Glaubersalz, Sylvin, Kainit, Kieserit und Carnallit; er verwendete hierzu Zn, dem 1% Probierblei hinzulegiert war, und das 0,040 g $p \cdot t$ Ag und unwägbare Au-Mengen enthielt. Die Legierung soll zur Beschleunigung des Löseprozesses gekörnt sein; der Bleigehalt bewirkt beim Lösen eine größere Rückstandsmenge und dadurch ein Einhüllen und zu Bodenreißen der reduzierten feinverteilten Ag- und Au-Teilchen. Den Salzlsgg. wurde, bevor man die gewählte HCl-Menge hinzufügt, teilweise Ag in Form einer neutralen $AgNO_3$-Lsg. und Au als $AuCl_3$- oder $AuBr_3$- und AuJ_3-Lsg. hinzugesetzt und dann erst mit Zn beschickt. Als wesentlich hat sich ergeben, daß man nur wenig mehr HCl hinzufügen darf, als theoretisch zum Lösen des Zn nötig ist, weil sich sonst das fein verteilte Ag löst; unwesentlich dagegen ist Temperatur der Lsg. und die zur Reduktion verfügbare Zeit. Bei armen Salzen ist das Ausbringen befriedigend, bei Anwendung von 200 g Zn auf je 1000 g Salz; bei reicheren Salzen muß die doppelte Menge an Zn verwendet werden. Bei Anwendung von 1000 g erfordert eine Best. ca. 8 Stdn. Zeit. Die Zinkmethode eignet sich ausgezeichnet; bei Ag-Gehalten von 0,04—0,08 mg pro kg Salz waren die Befunde nur um 0,01 mg, also 0,000001% Ag im Salz zu niedrig, ähnlich befriedigend ist das Ausbringen an Au. Das Verf. eignet sich aber nur für feste Substanzen, die in H_2O, bezw. HCl ohne großen Rückstand l. sind, denn zur Verschlackung größerer Rückstandsmengen sind größere Mengen Probierblei nötig, die den Vorteil der Zinkmethode gegenüber der trockenen Probe aufheben. Besonders geeignet ist das Verf. zur Unters. von Laugen. (Metallurgie **3**. 586—91. Freiberg i. S. Bergakademie. Sep. vom Vf.) Bloch.

K. Friedrich, *Untersuchungen über den Goldgehalt von Gebirgsproben und Solen deutscher Salzlagerstätten.* Da im Meerwasser Gold nachgewiesen wurde, untersuchte Vf. Salzlager, die ja Eindampfrückstände von früheren Meeren darstellen, auf ihren Goldgehalt. Zur Abscheidung von Ag und Au benutzte Vf. das kombinierte nasse und trockene Verf. (vgl. vorsteh. Ref.); für Kontrollverss. verwendete er den rein trockenen Weg, die Tiegelprobe, und verwendete dabei eine Glätte, die sich als goldfrei erwies. Vf. konnte nur in vereinzelten Fällen Gold nachweisen, u. zwar viel weniger, als die Literatur angibt. Die Zinkprobe ließ nur in zwei Fällen einen deutlichen Silbergehalt (34 und 57, bezw. 67 mg pro Tonne) erkennen. Im übrigen schwankte die Differenz zwischen dem Ausbringen u. Vorlaufen an Ag von —0,008 bis +0,008 mg pro 1000 g Salz. (Metallurgie **3**. 627—30. Freiberg i. S. Bergakademie. Sep. vom Vf.) Bloch.

de Girard und de Saporta, *Bemerkungen zur gasometrischen Bestimmung der Kupfersalze durch Hydrazinsulfat. Antwort auf eine Bemerkung von Enrico Rimini.* Vff. sind der Ansicht, daß die von den ihrigen abweichenden Resultate Riminis (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. I. 386; C. **1905**. I. 1546) auf eine von der ihrigen verschiedene Versuchsanordnung zurückzuführen sind. Der von den Vff. benutzte App. ist nach Art des von Porcher für die Best. der Ammoniumsalze vorgeschlagenen konstruiert; derselbe ermöglicht, das Reagens nach und nach dem Kupfersalz ohne Änderung des Druckes zuzusetzen. Verwendet wird ein

Gemisch von je 25 ccm gesättigter, 3%ig. Hydrazinsulfatlsg. und Natronlauge von 36° Bé., nachdem es wiederum auf 14—15° abgekühlt worden ist. Das in Sulfat übergeführte Kupfersalz wird in W. gel. (1—4 g in 20—50 ccm), die Lsg. mit NaOH gesättigt, eventuell auf 14—15° abgekühlt und mit dem Reagens versetzt, wobei so lange kräftig geschüttelt werden muß, als das Gasvolumen noch zunimmt. Sobald das Volumen konstant bleibt, wird in üblicher Weise abgelesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 294—95. 20/3.) DÜSTERBEHN.

F. H. Van der Laan, *Die Destillationsmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungsmitteln.* BROWN und DUVAL (Bull. Nr. 99 of the Bureau of Plantindustry) haben in dem Verf. HOFFMANNs zur Best. des Wassergehaltes von festen Körpern und Lsgg. (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 1193; C. **1902**. II. 152) das Flüssigkeitsgemenge durch hochsd. Mineralöl ersetzt. Vf. hat diese umgeänderte Methode geprüft, indem er auf ca. 20 ccm erwartetes W. 150 ccm fl. Paraffin anwendete, und hat gefunden, daß die neue Methode zwar durchweg etwa 1—2% niedrigere Werte gibt als die alte, aber doch für einige Fälle wegen ihrer größeren Einfachheit empfohlen werden kann. (Chemisch Weekblad **4**. 287—91. 4/5. [April.] Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) LEIMBACH.

J. Dekker, *Über Kakao und Schokolade.* Im Anschluß an die Abhandlung von BECKURTS (S. 287) macht Vf. geltend, daß der Nachweis von Schalenpulver im Kakao mittels Pentosanbest. von ihm schon vor JÄGER und UNGER (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **40**. 436; C. **1902**. II. 1217) vorgeschlagen worden ist. Weiter weist Vf. auf das V. von Methylfurfurol im Salzsäuredestillat der Schalen hin, eine Substanz, welche aus den Cotyledonen nicht erhalten wird. Bezüglich der Best. der Xanthinbasen bemerkt Vf., daß die Abänderung, einfach einen aliquoten Teil des 1%ig. Dekokts zu verarbeiten, nicht ohne weiteres angenommen werden könne, da die letzten mg Theobromin erst durch wiederholtes Auskochen der Kakaomasse erhalten werden. (Arch. der Pharm. **245**. 153—54. 30/3. [Febr.] Tjemahi [Java].) DÜSTERBEHN.

Otto Rosenheim, *Chemisches über Hehners Nachweis von Formaldehyd in Milch.* Im Anschluß an die Veröffentlichungen von H. S. SHREWSBURY (S. 766), F. W. RICHARDSON (S. 845), sowie von S. F. Acree (Journ. of Biol. Chem. **2**. 145; C. **1906**. II. 1361) führt Vf. aus, daß reine konz. H_2SO_4 und reines Formaldehyd keine Färbung mit Proteinen gibt, daß aber ein geringer Gehalt an Oxydationsmitteln (Fe_2Cl_6, KNO_3, $PtCl_4$, Na_2O_2, H_2O_2, Natriumpercarbonat, Ammonium- und Kaliumpersulfat) sofort die purpurviolette Färbung hervorruft. Die Rk. bleibt aus, wenn die Menge des Formaldehyds eine — im Verhältnis zum Oxydationsmittel — bestimmte Grenze überschreitet. Die Formaldehydrk. ist nach Vf. hauptsächlich charakteristisch für Proteine und hängt ab von der Ggw. einer Tryptophangruppe im Proteinmol. Ihre Intensität mit verschiedenen Proteinen variiert mit dem Gehalt derselben an Tryptophan. Gelatine gibt deshalb die Rk. nicht. Mit Indol, Skatol und anderen heterocyclischen Verbb. werden gewisse Färbungen erhalten, über die Vf. noch berichten will. Die Sicherheit, mit welcher die Färbungen bei Ggw. von Tryptophan, Indol u. Skatol eintreten, lassen die Lsgg. dieser Körper als geeignet für die colorimetrische Best. geringer Mengen von Formaldehyd erscheinen. (The Analyst **32**. 106—8. April.) PROSKAUER.

K. Jaross, *Untersuchungen über die Zuverlässigkeit der Salmethode.* Als Mängel der GERBERschen Acidbutyrometrie werden empfunden die Verwendung der konz. Schwefelsäure, die Wärmeentw. beim Mischen von *Milch* und S. und die hohe Ab-

lesungstemperatur, der hohe Druck in den Butyrometern und die unangenehmen Eigenschaften des Amylalkohols. Aus dem Grunde ist von der Dr. N. GERBERS Co. die von WENDLER ausgearbeitete Salmethode veröffentlicht worden, die eine alkal. Salzlsg. und den angenehmeren Isobutylalkohol, bezw. zurzeit ein „Butyol" genanntes Lösungsmittel verwendet und ein Arbeiten bei niedrigerer Temperatur gestattet. Die Salzlsg. enthält Ätznatron, Kaliumnatriumtartrat, Kochsalz u. einen roten Farbstoff. Die Ausführung des Verf. setzt Vf. als bekannt voraus (vgl. KÜTTNER und ULRICH, Ztschr. f. öffentl. Ch. **12**. 41; C. **1906**. I. 970).

Zur Prüfung der Salmethode hat Vf. vergleichende Milchfettbestst. nach beiden GERBERschen Verff. ausgeführt u. deren Ergebnisse mit den nach dem GOTTLIEB-RÖSEschen gewichtsanalytischen Verf. erhaltenen Werten kontrolliert. Nach dem Ausfalle dieser Unterss. kommt Vf. zu dem Urteil, daß die Salmethode bei genauer Beachtung der Gebrauchsanweisung bei frischer, bei geronnener u. mit NH_3 wieder verflüssigter und bei schwach konservierter Voll- u. Magermilch genügend genaue Werte gibt und der Acidbutyrometrie durchaus gleichwertig ist. Bei stark mit Kaliumdichromat versetzter Milch genügt die Salmethode auch, ihre Handhabung ist hierbei sogar weniger zeitraubend als die der Acidbutyrometrie, da bei dieser unter solchen Umständen die Lsg. des Eiweißes nur schwer erfolgt. Bei stark mit Formalin versetzten Milchproben ist zwar bei beiden Verff. zuweilen zweimaliges Ausschleudern der Butyrometer notwendig, jedoch ist auch in diesem Falle der Salmethode der Vorzug vor der Acidbutyrometrie zu geben, da die Lsg. des Eiweißes auch durch einen Formalinzusatz keine Verzögerung wie bei letzterer erleidet. Bei der Unters. von Buttermilch gibt die Salmethode etwas zu geringe Werte. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 185—99. Mai. Proskau. Milchwirtsch. Inst.)

RÜHLE.

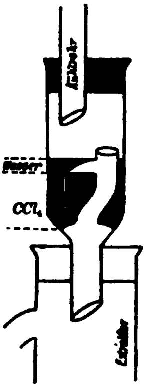


Fig. 65.

F. Vollrath, *Über eine Fehlerquelle bei der Fettbestimmung mittels Tetrachlorkohlenstoffs und deren Vermeidung.* Der Wassergehalt der zu extrahierenden Materialien führt häufig zur B. von Tropfen, welche das Eindringen des Extraktionsmittels verhindern, so daß die gefundenen Resultate zu niedrig sein können. Um nun das Zurückfließen des im Kühler kondensierten W. zu verhindern, hat Vf. einen zwischen Kühler und Extraktionsgefäß einzuschaltenden Wasserfang konstruiert, dessen Wrkg. aus Fig. 65 leicht zu ersehen ist. Der App. wird von J. C. GREINER, Stettin, aus Glas hergestellt. (Chem.-Ztg. **31**. 398. 17/4. Stettin.)

FRANZ.

L. Vandam, *Über die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur der Butter in Alkohol von 99,1 Gewichtsprozenten (indice Crismer).* Vf. findet, daß die Unters. der Butter nach den Angaben CRISMERS zu guten Resultaten führt, stellt aber fest, daß die als Grundlage dienende T.C.D.-Kurve des Petroleums, wie er sie gefunden hat, mit der von CRISMER (Bull. Soc. Chim. Belgique **18**. 18; C. **1904**. I. 1479) angegebenen nicht parallel geht, sondern sie schneidet. Er hält es für richtig, sie nur so zu bestimmen, daß man, im übrigen den Angaben CRISMERS folgend, eine und dieselbe Menge Petroleum und wachsende Mengen W., auf 0,1 mg genau und bei der Temperatur und dem Druck des Vers. gewogen, zum absol. A. gibt, jeweil die T.C.D. besimmt u. dann das zugegebene Wassergewicht auf 100 g A. berechnet als Abszisse, die kritische Lösungstemperatur der Mischung als Ordinate anträgt. Für die kritischen Lösungstemperaturen des A.-W.-Petroleumgemisches fand Vf. folgende Werte, denen immer der jeweilige Wassergehalt des A. in Gewichtspro-

zenten vorgesetzt ist: 0% 14,0°, 0,18% 17,6°, 0,35% 20,9°, 0,50% 23,7°, 0,67% 26,3°, 0,83% 29,0°, 1,00% 31,7°, 1,17% 34,0°, 1,34% 36,5°, 1,53% 39,1°, 1,71% 41,6°, 1,92% 44,1°, 2,11% 46,2°, 2,39% 49,4°, 2,68% 52,5°, 3,13% 57,0°, 3,80% 63,0°. (Bull. Soc. Chim. Belgique **20**. 374—84. Nov.-Dez. 1906.) LEIMBACH.

L. Crismer, *Bestimmung der Dichte des absoluten Äthylalkohols und Anwendung auf die Analyse der Butter.* Es bedarf noch der Bestätigung durch weitere Verss., daß die von VANDAM (s. voransteh. Ref.) gewählte Art der Best. der T.C.D.-Kurve des A.-W.-Petroleumgemisches allein zum Ziel führt, und es ist sehr wohl möglich, daß der nicht parallele Verlauf der Kurven nach dem ersten Verf. des Vfs. lediglich auf einer Verschiedenheit des verwendeten Petroleums oder auf gelösten Verunreinigungen beruht. Bei der Gelegenheit bespricht Vf. auch die Schwierigkeit der D.-Best. des A. und hält es für ganz unmöglich, unter den Bedingungen, wie sie von KLASON und NORLIN eingehalten worden sind (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Heft 3. Nr. 24; C. **1906**. II. 1481), die 5. oder gar die 6. Dezimale genau zu bestimmen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **20**. 382—85. Nov.-Dez. 1906.) LEIMBACH.

G. Halphen, *Über die Analyse der Fischtrane.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von PROCTER und BENNETT (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 798; C. **1906**. II. 1220) bemerkt Vf., daß er bereits 1900, bezw. 1901 die Anwendung von Phenol zur Entfernung des überschüssigen Broms angegeben, vor einem Überschuß an Phenol gewarnt und zur Reinigung der festen Bromderivate ein Gemisch aus gleichen Teilen CCl_4 und absol. A. vorgeschlagen habe. Zahlreiche Verss. hätten übrigens gezeigt, daß es nahezu unmöglich sei, die Einw. des Phenols zu regulieren und genau auf das freie Brom zu beschränken. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 280. 20/3.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und **J. Edner**, *Wertbestimmung des Rhabarbers.* Die von den Vff. ausgearbeitete Methode zur Wertbest. des Rhabarbers besteht in einer Best. des Gehaltes an freien und gebundenen Oxymethylanthrachinonen mittels p-Diazonitroanilin. Bei der Chrysophansäure z. B. vollzieht sich die Fällung im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot Cl + C_{15}H_8O_2(OH)_2 + 3\,NaOH =$$
$$NaCl + 3\,H_2O + NO_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{15}H_7O_2(ONa)_2.$$

Das Gewicht des Nd. verhält sich zum Gewicht des in ihm enthaltenen Chrysophanols wie 4,47 : 2,54. Zur Darst. des Reagenses versetzt man 5 g p-Nitranilin mit 25 ccm W. und 6 ccm konz. H_2SO_4, gibt nach dem Schütteln noch 100 ccm W. und eine Lsg. von 3 g $NaNO_2$ in 25 ccm W. hinzu und füllt auf 500 ccm auf. Die Wertbest. wird in folgender Weise ausgeführt: 0,5—1,0 g der gepulverten Droge kocht man so oft mit verd. alkoh. Kalilauge aus, bis nichts mehr aufgenommen wird, destilliert aus den vereinigten Fll. den A. ab, verd. mit W. und säuert mit HCl an. Den entstandenen Nd. filtriert man ab, wäscht ihn mit angesäuertem W. aus, trocknet ihn und erschöpft Filter samt Nd. im Soxhletapp. mit Chlf. Man destilliert darauf das Chlf. ab, löst den Rückstand in der Hitze in 10 ccm 5%ig. Sodalsg., verd. die Lsg. mit 50 ccm W., gibt 20 ccm des Reagenses hinzu und läßt tropfenweise HCl bis zur Entfärbung unter Umschütteln zufließen. Nach einigen Stunden — die Fl. muß sauer reagieren — filtriert man den ausgefällten Farbstoff auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht bis zum Verschwinden der HCl-Rk. aus, trocknet bei 70° und wägt.

Auf Chrysophanol berechnet, enthielt Rhizoma rhei der Sammlung im Mittel 3,69, Shensi Rhabarber 3,2, Canton Rhabarber II. 2,67, Canton rund 4,24, Canton

flach 3,35, Shanghai flach 2,70, Shanghai 4,14, englischer Rhabarber 2,07, französischer Rhabarber 1,58% Oxymethylanthrachinone. — Die mit der Fällungsmethode erhaltenen Werte sind genauer und im allgemeinen höher als die nach den colorimetrischen Verff. erhaltenen Zahlen. Die von TSCHIRCH 1904 aufgestellte Skala (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **42**. 456; C. **1904**. II. 1003) wird durch die Ergebnisse der neuen Methode bestätigt. (Arch. der Pharm. **245**. 150—53. 30/3. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Matthes und **O. Rammstedt**, *Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur Wertbestimmung narkotischer Drogen, Extrakte und Tinkturen.* Vff. haben die Pikrolonsäure (vgl. KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 917; C. **97**. I. 1154; R. ZEINE, Diss. Jena 1906) mit Vorteil zur *Best. des Alkaloidgehaltes* von Semen Strychni, Rhizoma Hydrastis, Folia Jaborandi und deren pharmazeutischen Zubereitungen angewandt. Das in üblicher Weise extrahierte Alkaloid wird in seiner Ä.-Chlf.-Lsg. mit $^1/_{10}$-n. alkoh. Pikrolonsäurelsg. versetzt, das ausgeschiedene Pikrolonat nach 24 Stunden auf einem Goochtiegel gesammelt, mit 2 ccm einer A.-Ä.-Mischung (1 + 3) nachgewaschen, $^1/_2$ Stunde bei 110° getrocknet und zur Wägung gebracht. — Brucinpikrolonat, Zersetzungspunkt 277°, Mol.-Gew. 658, Strychninpikrolonat, Zersetzungspunkt 286°, Mol.-Gew. 598, Hydrastinpikrolonat, Zersetzungspunkt 225°, Mol.-Gew. 647, Pilocarpinpikrolonat, F. 200—205° unter Zers., Mol.-Gew. 472. — Bei den Strychnospräparaten liefert die Pikrolonatmethode zuverlässigere Resultate als das Verf. des D. A. B. (Arch. der Pharm. **245**. 112—32. 30/3. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Papaverin).* Konz. H_2SO_4 färbt das Papaverin nach einigen Augenblicken mehr oder weniger deutlich violett, bei gelindem Erwärmen gelblich, bei stärkerem Erhitzen wiederum deutlich violett; die letztere Färbung verblaßt beim Erkalten rasch. — Konz. 30%ig. HNO_3 bewirkt beim Papaverin erst nach Minuten eine schwache, sich immer mehr verstärkende Gelbfärbung, die weiterhin, vor allem bei gelindem Erwärmen, in einen gelbrotbraunen Firnis übergeht. — Mit 36%ig. Formaldehydlsg. reagiert Papaverin in der Kälte nicht; beim Erhitzen hinterbleibt eine klebrige, amorphe, graugelbliche M. — Wird etwas Papaverin mit einem Tropfen 40%ig. Kalilauge eingedunstet und der Rückstand erhitzt, so färbt sich dieser unter Entw. eines Blütengeruches erst gelb, dann grün. — Bringt man etwas Papaverin in die Mitte eines Tropfens konz. Methylaminchlorhydratlsg., trocknet die M. vorsichtig ein und erhitzt den Rückstand, so färbt sich die Stelle, wo sich das Alkaloid befindet, grün, während der übrige Teil der M. weiß bleibt. — Ein Gemisch von Papaverin mit Orthonatriumarseniat färbt sich auf Zusatz von konz. H_2SO_4 beim Erwärmen erst gelb, dann gelbgrün, dunkelgrün u. schließlich schwarz. — Ein Gemisch von Papaverin mit etwas konz. $SnCl_2$-Lsg. färbt sich allmählich gelb; beim Erhitzen des Trockenrückstandes mit wenig Kalilauge wird die M. unter Entw. eines aromatischen Geruches schwärzlich. — Eine gelbe, bezw. grünliche Färbung tritt auch beim Erhitzen von Papaverin mit Borax oder Borsäure auf. — Ein Gemisch von Papaverin mit konz. KCNS-Lsg. reagiert im Gegensatz zum Narcein-KCNS-Gemisch selbst beim Eindampfen nicht; erst bei stärkerem Erhitzen des Rückstandes tritt Gelbfärbung auf. — Ein Gemisch von Papaverin u. α-Naphthol färbt sich auf Zusatz von HCl vorübergehend gelblichgrün. — Ein Gemisch von Papaverin u. metavanadinsaurem Ammonium nimmt auf Zusatz von W. allmählich eine gelbliche Färbung an, die durch 30%ig. Essigsäure beträchtlich verstärkt wird, während ein solches von Papaverin mit $NaJO_3$ erst durch einen Zusatz von HCl gelb gefärbt wird. — Ein Gemisch von Papaverin und Ammoniumheptamolybdat färbt sich auf Zusatz von

W. oder Essigsäure innerhalb $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, auf Zusatz von HCl sofort blau. — Gegen Chromsäure und Kaliumferrocyanid zeigt das Papaverin nahezu das gleiche Verhalten, wie Narcein. — Ein Gemisch von Kupfersulfat u. Papaverin färbt sich auf Zusatz von HCl beständig dunkelgrün, ein solches von Papaverin und $HgCl_2$ gelblich. — Ein Gemisch von Papaverin und Quecksilberoxydulnitrat wird durch konz. H_2SO_4 allmählich bräunlichgelb, weiterhin gelblichweiß gefärbt. (Pharm. Zentralhalle **48**. 288—90. 11/4. 313—15. 18/4. 334—36. 25/4.) DÜSTERBEHN.

L. Cuniasse, *Charakterisierung des Absinthöles.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 279—80. 20/3. — C. **1907**. I. 1289.) DÜSTERBEHN.

Ed. Graefe, *Über die Valentasche Reaktion.* Die von VALENTA (Chem.-Ztg. **30**. 266; C. **1906**. I. 1912) angegebene *Reaktion zum Nachweis von Teerölen* in Gemischen mit Harz- und Mineralölen ist vom Vf. einer systematischen Prüfung unterzogen worden. Dabei ergab sich, daß bei Gemischen von leichtsd. KW-stoffen die Dimethylsulfatprobe nicht verläßlich ist. Denn einmal sind die aliphatischen KW-stoffe nicht unl. in Dimethylsulfat, und andererseits besitzen anscheinend die im Dimethylsulfat gel. aromatischen KW-stoffe eine Lösungsfähigkeit für die aliphatischen. Bei Gemischen von Destillaten mit mittlerem Kp. ergibt die VALENTAsche Probe gute Resultate, die nur bei hohem Gehalt des Gemisches an aromatischen KW-stoffen etwas beeinflußt werden. Bei Mischungen von hochsd. Steinkohlenteerölen mit Petrolölen sind die Resultate fast die theoretischen, und gerade solche Gemische dürften in der Praxis wohl am meisten vorkommen. Gemenge von hochsd. Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen lassen sich unter Berücksichtigung eines konstanten Fehlers von etwa 10% mit Dimethylsulfat sehr gut trennen. Die VALENTAsche Rk. ist also unter Berücksichtigung des Gesagten ein wertvolles analytisches Hilfsmittel. Zur Wiedergewinnung des im Dimethylsulfat gel. Öles, die nach VALENTA durch Kochen des Dimethylsulfats mit KOH oder NaOH geschehen soll, empfiehlt sich die Verwendung alkoh. Lauge, da dann die Rk. schon in der Kälte beginnt und nur durch kurzes Erwärmen, wenn nötig unter Zusatz von weiterem Alkali, zu Ende geführt zu werden braucht. Man verd. dann mit W., um das noch gel. Öl vollständig abzuscheiden, schüttelt mit Ä. aus und dampft den Ä. ein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 112—15. Mai. Webau.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

George Reid, *Nitrifikation von Kanalwasser.* Vf. verfolgte den Vorgang der Nitrifikation an einer Versuchsanlage, die aus Faulbecken und Kontaktbetten bestand. Letztere waren mit einer Art von hartgebranntem Klinker verschiedener Größe gefüllt. Durch Analysen der Abflüsse aus den einzelnen Abteilungen der Anlage wird der Abbau der organischen Substanzen dargetan; den Fortschritt der Nitrifikation aus dem Albuminoid- und NH_3-N hat Vf. in der Abhandlung graphisch dargestellt. Dabei wurde der durch die Prozesse absorbierte O u. die freiwerdenden Gase, wie N u. CO_2, welch letztere einen guten Index für die von statten gehende Oxydation liefert, bestimmt. (Proc. Royal Soc. London **79**. Ser. B. 58—74. 22/2. 1907. [1/11*. 1906.].) PROSKAUER.

W. J. Dibdin, *Die Verteilung und Untersuchung von Kanalwasserrückständen in Kontaktbetten.* Vf. teilt seine weiteren Erfahrungen über diesen Gegenstand mit (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 314; C. **1906**. II. 569). Es werden in der vorliegenden Abhandlung die Unterss. über die Schlammverteilung, die chemische und bakterio-

logische Beschaffenheit in den einzelnen Abteilungen der Anlage näher angeführt. (The Analyst **32**. 108—16. April. [6/3*.].) PROSKAUER.

Percy F. Frankland u. **H. Silvester**, *Die bakteriologische Reinigung von Abwässern, welche eine große Menge von Gasabfallwässern enthalten.* Vff. teilen Verss. mit, die sowohl in Kontaktbetten, als auch in Tropfkörpern mit Gasabwässer enthaltendem Kanalwasser angestellt wurden. Diese Abwässer waren reich an Rhodanaten, Phenolen, Thiosulfaten u. Teerbasen. Die Reinigung dieser Abwässer auf biologischem Wege bietet beträchtliche, aber nicht unüberwindliche Schwierigkeiten; andererseits kann die Oxydation dieser Abfälle auf chemischem Wege als Prohibitivmittel nur mit Chlorkalk bewirkt werden. Wenn man dreifache Kontaktkörper mit großer Fläche verwendet und die Beschickung derselben vorsichtig handhabt, kann man eine einigermaßen genügende Reinigung erzielen. Die erhaltenen Abflüsse aus den Bakterienfiltern waren nicht fäulnisfähig, es erhielten sich die in die gereinigten Abwässer eingesetzten Fische. Die Klärwasser besaßen nur mäßige Mengen von Albuminoid-NH_3 und von absorbiertem Sauerstoff, dagegen fast kein Rhodanat, wohl aber reichlich Nitrat. — Die bei dreifacher Behandlung auf Tropfkörpern der von Vff. geschilderten Art erhaltenen Abflüsse waren weniger gut befreit von Albuminoidammoniak; auch ließen sie hinsichtlich der Menge des absorbierten O zu wünschen übrig, ebenso wie hinsichtlich der Quantität des beseitigten Sulfocyanids, obwohl ihr Gehalt an Nitraten ein höherer war. Wenn man die Beschickung der Tropfkörper entsprechend verlangsamt, so nähern sich die Reinigungswrkgg. denjenigen, die bei den Kontaktbetten erhalten wurden. — Die Fischverss. wurden mit Goldfischen ausgeführt; diese vertrugen noch 2,5°/₀₀ige Sulfocyanidlsg. Das Bakt. coli, das nach Ansicht der Vff. bei der bakteriologischen Abwasserreinigung mit eine Rolle spielt, wird schon durch 0,1°/₀₀ige Rhodanidlsg. (CNS) in seinen Lebensäußerungen geschädigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 231—37. 30/3. [14/2*.] Birmingham.) PROSKAUER.

Henri Pottevin, *Die Reinigung der Abwässer durch Torffilter.* Die Arbeit von A. MUNTZ u. E. LAINÉ (S. 1158) veranlaßt den Vf., auch seine an Torffiltern gemachten Erfahrungen mitzuteilen. Die Abwässer passierten zunächst einen Faulraum und dann die Filter, welche abwechselnd aus Lagen von Torf und Kreide bestanden. Vor dem Vers. waren die Filter mit einem verd. Düngerauszug übergossen worden. Unter bestimmten Bedingungen konnte Vf. eine völlige Befreiung der Wässer von NH_3- u. organischem N erzielen, obwohl das zu reinigende Prod. bis zu 200 mg im 1 N enthielt. Auch selbst noch konzentriertere Abwässer mit 300 mg N im l ließen sich genügend durch das Torffilter reinigen. Vf. ist mit dem Studium der Vorgänge, namentlich was den Abbau der N-haltigen Bestandteile zu freiem N und den Mechanismus der Oxydation der schwefelhaltigen Stoffe anlangt, noch beschäftigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 768—70. [8/4*.].) PROSKAUER.

R. S. Hutton u. **J. E. Petavel**, *Reaktionen im elektrischen Ofen unter hohem Druck.* Die Vff. arbeiten in einem Ofen, der beliebig als Widerstands- wie als Lichtbogenofen benutzt werden kann u. einen Druck von 1500 Kilo pro Quadratzoll aushält. Die Einzelheiten des App. sind in dem vorliegenden Auszug nicht mitgeteilt. Der Rauminhalt des größten benutzten Modells beträgt 20 l. Untersucht wurde die B. von *Calciumcarbid*, *Carborundum*, *Salpetersäure*, die Reduktion von *Tonerde* durch *Kohle* u. die Schmelzung von *Quarz*. Nach Beendigung eines Vers. wurden sowohl die Gase wie die festen Prodd. analysiert. Die B. von CaC_2 aus CaO u. C wurde in einer Atmosphäre von CO, Leuchtgas u. Sauerstoff untersucht. Entgegen der allgemeinen Annahme wird die Ausbeute durch einen Druck von CO

nicht beeinträchtigt, allerdings tritt bei der Abkühlung, und zwar am F., eine geringfügige Gegenrk. ein. Die äußeren Eigenschaften von geschmolzenem Quarz werden durch Druck von Luft oder Wasserstoff nicht verändert, nur die Verdampfung wird vermindert. Daher wird auch die B. von Carborundum, das wahrscheinlich aus C und Si-Dampf entsteht, durch Druck verringert. Metallisches Al kann aus Tonerde durch eine rein thermische Reduktion mittels C erhalten werden, allerdings nur oberhalb des F. von Tonerde. Wahrscheinlich tritt nur eine Reduktion des Dampfes ein. Es steht nichts im Wege, diese Reduktion in großem Maßstabe auszuführen. Die B. von Salpetersäure aus den Elementen wird sowohl bei hohen wie bei niedrigen Spannungen durch Druck begünstigt. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 155—57. 24/4. [7/3.*].) Sackur.

E. Berl u. **G. Austerweil**, *Zur Kenntnis des Scheeleschen Ätznatronprozesses.* Vor der Entdeckung des elektrolytischen Verf. hat man sich vielfach bemüht, aus NaCl auf chemischem Wege direkt Ätznatron darzustellen. Am bekanntesten war das nach Scheele benannte Verf. mittels *Bleioxyd.* Wenn dieses heute auch kein praktisches Interesse mehr besitzt, so schien es doch wünschenswert, dies Verf. vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre aufzuklären. Es war angenommen worden, daß die Rk. nach der Gleichung:

$$2NaCl + 4PbO + H_2O = 2NaOH + 3PbO \cdot PbCl_2$$

vor sich geht. Dann müßte in der Lsg. das Verhältnis $\frac{OH'}{Cl'}$ konstant sein. Ehe diese Folgerung geprüft werden konnte, mußte die Zus. des basischen Bleichlorids festgestellt werden, und zwar gelang dies durch Schütteln von PbO mit NaCl-Lsg. Es ergab sich, daß sich in verd. Lsgg. der Bodenkörper $4PbO \cdot PbCl_2$, in konzentrierteren (>1-n.) dagegen das Salz $3PbO \cdot PbCl_2$ bildet. Die Löslichkeit dieser Salze beträgt in Wasser:

$4PbOPbCl_2$:		$3PbOPbCl_2$:	
18°	$5{,}15 \cdot 10^{-5}$ Mol./L.	18°	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol./L.
48°	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$ „	48°	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ „
74°	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$ „	74°	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$ „

Aus Löslichkeitsbestst. von PbO in NaOH ließ sich folgern, daß PbO in verd. Lsgg. als $NaHPbO_2$, in konzentrierteren als Na_2PbO_2 in Lsg. geht. Die Gleichgewichtsverss. ergaben die ungefähre Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Konstante $k = \frac{OH'}{Cl'}$ beträgt bei 18° 1,02, bei 48° 0,75 und bei 74° 0,58, allerdings nur in den verdünnteren Lsgg. In den konzentrierten ist die Ausbeute an NaOH kleiner, da Umhüllungserscheinungen den vollständigen Umsatz verhindern. Die entstehenden Bleioxychloride lassen sich durch Behandeln mit Kalkwasser in wieder zu verwendendes PbO umwandeln. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 165—72. 24/4. [27/3.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) Sackur.

H. Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige.* Fortschrittsbericht, umfassend Galvanostegie, Galvanoplastik, Metallfärbung, Bronzefarben- u. Spiegelfabrikation. (Chem.-Ztg. **31**. 431—34. 27/4. Nürnberg.) Bloch.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über die Fortschritte im ersten und zweiten Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. **5**. 560—64. 15/12. 1906; **6**. 139—43. 15/4. 1907. Chemnitz.) Hahn.

J. Hoffmann, *Zusammenfassung der Studienresultate über das Knappsche Borultramarin.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **19.** 1089; C. **1906.** II. 720.) Das Borultramarin ist ein höheres Borat als Diborat; die Synthese gelingt aus gelbgefärbten sulfidischen Borax- u. Diboratschmelzen mittels anorganischer SS., wie HCl, SiO_2, SO_3, H_2SO_4, P_2O_5 usw., auch Alaun bewirkt Na-Entziehung u. B. höherer Borate. Im Gegensatz zu Tonerdeultramarin kann Borultramarin kieselsäurefrei auftreten, ohne daß die Farbe hierdurch wesentlich leidet. Der Grund, daß man aus geeigneten Boraten und Alkalithiosulfat oder -sulfit ebenfalls *Ultramarine* erhalten kann, liegt darin, daß sie bei der erforderlichen Temperatur in Sulfid u. Sulfat zerfallen, von denen das erstere Anlaß zur Färbung gibt. — Bei der Synthese des Borultramarins können Kaliumverbb. die Natriumverbb. ersetzen. Erdalkaliborultramarine sind wegen ihrer schweren Schmelzbarkeit ähnlich den Ba- u. Ca-Ultramarinen niemals ausgesprochen blau. — Bei Zusatz der ersten Borsäuremengen zu einer sulfidischen Boraxmasse entsteht ein dunkelbraunes Prod., welches unter 700° unter Abbrennen eines Teils des Polysulfidschwefels in grünes Ultramarin übergeht; dieses wandelt sich bei Temperatursteigerung in blaues um. — Bei Anwendung wasserhaltiger Materialien wird der Vorgang der Ultramarinbildung verzögert, auch können sich bei längerer Glühdauer lichtere Nuancen bilden. — Fügt man zu einer entwässerten Boraxschmelze eine bestimmte Menge Borsulfid, so erhält man rötliches Ultramarin, auf weiteren Zusatz dunkelt die Masse u. wird durch Borsäurebeigabe rasch blau. — Ggw. von Luft ist zur Borultramarinbildung nicht nötig; die B. erfolgt in Muffelöfen in wenigen Minuten zwischen 800 und 1000°; es genügen schon geringe Mengen S zu einer deutlichen Blaufärbung; der Gehalt kobaltblauer Ultramarine an elementarem S ist durchschnittlich nie größer als 0,5%. Borultramarine mit mehrprozentigem S-Gehalt sind in glasigem Zustand schwarz, gepulvert blau. — Bei Borultramarin, das über 720° hergestellt wird, findet sich niemals Thiosulfat, da dieses bei bedeutend niedrigeren Temperaturen zers. wird. Thiosulfat kann daher auch entgegen mehrfachen Angaben bei Tonerdeultramarinen nicht als integrierender Bestandteil aufgefaßt werden; auch ist dem Sulfitvorkommen in Ultramarinen keine Bedeutung beizumessen. — Nach Extraktionsverss. ist das Vorhandensein von elementarem S im Borultramarin ausgeschlossen.

Den Sulfiden des Natriums dürfte die Blaufärbung im Borultramarin kaum zuzuschreiben sein; sie ist an eine bestimmte Anzahl von B_2O_3-Gruppen im Boratmolekül gebunden und tritt erst in höheren Boraten als Diborate auf. Der Vf. nimmt eine teilweise Substitution des O im B_2O_3-Molekül durch S an, und als färbendes Prinzip in blauen Triboratschmelzen die Verb. $(SO_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O)Na_2$, in blauen Ultramarinen aus Tetraboraten die Verb. $(SO_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O)Na_2$. Der Umstand, daß bei blauen Borultramarinen eine wesentliche Polysulfidrk. fehlt, macht bei weiterschreitender Sulfidierung die Monosubstitution des O im nächstfolgenden Borsäuremolekül wahrscheinlich, wonach schwefelreichere Borultramarine mit tief dunkelblauer Farbe die gefärbte Verb. $(SO_2B_2 \cdot SO_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O_2B_2 \cdot O)Na_2$ enthalten. (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 568—70. 5/4. [22/1.]) Bloch.

Richard Kissling, *Leimindustrie und Leimchemie.* Bericht über Fortschritte bezüglich Fabrikation, Verwendung, technische Analyse und wissenschaftliche Unterss. (Chem.-Ztg. **31.** 475. 8/5.) Bloch.

Schluß der Redaktion: den 10. Juni 1907.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der **reinen Chemie.**

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für 36 Mark.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

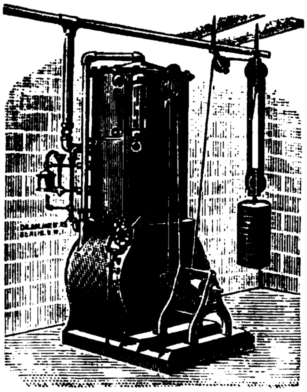
Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. *BERLIN NW.* *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [189]
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D.R.G.M.

Viele andere Neuheiten!

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

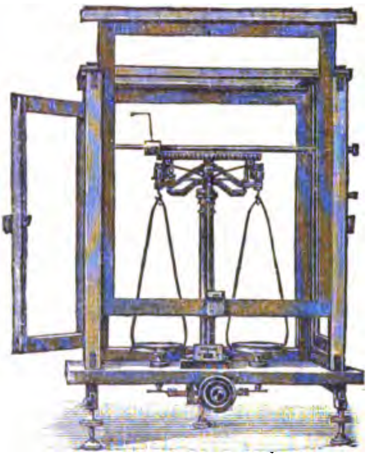
Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [155]

Vertreter in allen Ländern.

[127]

Max Weg, Leipzig, Leplaystr. 1, sucht **Chemisches Zentralblatt** (komplett) und erbittet Angebote. [191]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,
Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.
Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche u. technische Zwecke. [148]

***Ideen, Erfindungen** und **Patente** kauft*
Chiffre K. B. 77 Rud. Mosse, Frankfurt a. M. [188]

Braunstein bis 95%, Flussspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen
Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

REGISTER.

78. Jahrgang (5. Folge. 11. Jahrgang) 1907 I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [ ] Buch.

I. Autoren-Register.

Abati (G.), Einfl. der Stellung der Äthylenbindung auf die Eigenschaft ungesättigter alicyclischer SS. 886. — $\Delta^{2,6}$-Dihydrophthalsäure 886. — Affinitätskonstante der Hydrophthalsäureanhydride 886. — Gehalt des W. von Sciacca an Li 987.

Abati (G.) u. de Bernardinis (L.), Hydrophthalsäureanhydride 886.

Abati (G.) u. Contaldi (A.), Umwandl. des Dihydrophthalsäureanhydrids durch Wärme, p-Methoxyphenylhydrophthalsäureimide 886.

Abati (G.) u. Gallo (P.), Einw. v. Phenylisocyanat auf Phenylaminsäuren 246. 884.

Abati (G.) u. Minerva (S.), Redukt. der Phthalsäure mit Natriumamalgam 887.

Abderhalden (E.), Eiweißstoffwechsel 56. — Cystinsäure in Harnsteinen 1505. — siehe: Fischer (Emil).

Abderhalden (E.) u. Baumann (L.), Monoaminosäuren des kryst. Oxyhämoglobins aus Hundeblut 1542.

Abderhalden (E.), Baumann (L.) u. London (E. S.), Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal 1549.

Abderhalden (E.) u. Deetjen (H.), Abbau von Polypeptiden durch die Blutkörperchen des Pferdes 1552.

Abderhalden (E.) u. Emmerling (O.), Abbau von Gliadin durch den Bacillus mesentericus vulgatus 1546.

Abderhalden (E.), Funk (C.) u. London (E. S.), Assimilation des Nahrungseiweißes im Organismus 1550.

Abderhalden (E.), Gigon (A.) u. Strauß (E.), Vorrat an Aminosäuren bei Tierarten 1504.

Abderhalden (E.) u. Koelker (A. H.), Verwend. opt.-akt. Polypeptide zur Prüfung proteolytischer Fermente 1548.

Abderhalden (E.) u. Oppler (B.), Verwert. von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes 1844.

Abderhalden (E.) u. Přibram (H.), Monoaminosäuren des Albumins aus Kuhmilch 1547.

Abderhalden (E.) u. Sasaki (T.), Monoaminosäuren des Syntonins aus Rindfleisch 1547.

Abderhalden (E.) u. Schittenhelm (A.), Abbau racemischer Aminosäuren im Organismus des Hundes 1551.

Abegg (R.), Potentialvermittler 686.

Abegg (R.) u. Cumming (A. C.), Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale 524. — Ionisation v. $AgNO_3$ 525. — Elektrochemie des Bleis 528.

Abegg (R.) u. Mueller (P.), Borsäure, Amylalkohol u. W. Theorie der Lsgg. 447.

Abel (E.), Thermodynamik 788.

Abel (F.) u. Pleus (B.), Unterss. über Schießbaumwolle [198].

Abel (J. J.) u. Ford (W. W.), Giftstoffe von Amanita phalloides 902.

Aberson (J. H.), Auflösen von Zink aus Messing in Quellwasser 771.

Achelis (W.), Methylguanidin im Harn 357.

Achert (O.) u. Bischkopff (E.), Chem.-botan. Leitfaden für Zollbeamte [519].
Ackermann (D.) u. Kutscher (F.), Krabbenextrakt 982.
Ackermann (E.), Refraktometr. Nachw. des Wasserzusatzes zur Milch 995.
Acree (S. F.), Salze tautomerer Verbb.; Urazole 1262.
Acree (S. F.) u. Syme (W. A.), Konstituenten des Giftsumachs 1802.
Adam (E. E.) u. (T.), Leçons de Chimie générale [519].
Adam (R.), siehe: Möhlau (R.).
Adams (J. M.), Spektrum von Röntgenstrahlen; selektive Absorpt. in Metallen 863.
v. Adelloff (A.), Bereitung von Trockenkulturen 128.
Adler (O.), Wrkg. der Glyoxylsäure auf den Tierkörper 832.
Adorján (J.), App. zur Best. des Fettgehalts der Milch 298.
Agadschanianz (K.), Einfl. des Adrenalins auf das in Leber und Muskeln enthaltene Glykogen 179.
Ageno (F.), siehe: Levi (M. G.).
Aggazzotti (A.), Zusammenhang zwischen der wahren u. potentiellen Rk. des Blutes bei n. Druck und in verd. Luft 125.
Agostinelli (C.), siehe: Ciusa (R.).
Ahlum (C. Ch.), Analyse von Stahlwässern 843.
Ahrens (F. B.), Octane aus Steinkohlenölen 1100. — Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Schulz) [1655].
Aickelin (H.), siehe: Dimroth (O.).
Akkumulatoren-Fabrik, Reinigung der Lsgg. v. Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen 314*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen 197. — Darst. von Indophenol 437*. — Färben von Haaren 913*. — Rote Farbstoffe 1003*. — Darst. von μ-substituierten Derivv. der 5-Oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure 1084*. — Orangefarbener Monoazofarbstoff 1368*. — Entw. des photograph. Bildes unter gleichzeitiger Härtung der Gelatineschicht 1475*. — Darst. von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoesäureäthylester 1651*. — Schwefelfarbstoffe 1763*.
Aktiengesellschaft Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Zerlegung des Wollfettes in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil 858*.
Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer durch einen Magneten ausgebreit. elektr. Flamme 915*.
d'Albe (E. E. F.), Elektron Theory [519].
Albertoni (P.) u. Guareschi (J.), Annali di Chimica medico-farmaceutica e di Farmacologia [683].
Alcock (F. H.), Natriumsalicylat 763. — Stickstoffbest. in Malzextrakt 1227.
Alefeld (F.), Lichtwrkg. u. ihre photographische Anwendung 208. 387.
Alessandri (P. E.), Merceologia tecnica [1296].
Alexander (P.), Nitrosite des Kautschuks u. deren Verwend. für die Analyse von Rohkautschuken u. Kautschukprodd. 1795.
Alexejew (D.), Periodische Erscheinungen bei Krystallisation 875.
Allen (E. T.), Wright (F. E.) u. Clement (J. K.), Mineralien der Zus. $MgSiO_3$; Tetramorphismus 749.
Allen (H. St.), Photoelektr. Ermüdung v. Zink 699.
Alpers (K.), Bestandteile der Blätter von Carpinus Betulus L. Ellagsäure und Gerbsäuren 573.
Alsleben (P.), siehe: Sachs (Franz).
Altmann (A.), Einw. von CO_2 auf wss. Bleiacetatlsgg. 680.
Altmayer (V.), siehe: Mayer (M.).
Alvarez (E. P.), Persalze 86. — In der Analyse verwendbare Rk. der Kobaltsalze 424. — Farbenrkk. organ. Verbb. 669. — Nomenklatur für kondensierte anorgan. Verbb. 788.
Alway (F. J.), Steppenböden 654.
Alway (F. J.) u. Gortner (R. A.), Kondens. der Nitroaniline mit p-Nitrosobenzaldehyd 336. — Steppenböden 655.
Alway (F. J.) u. Mc Dole (G. R.), Verteilung v. Carbonaten in Steppenböden 1218.
Amar (J.), Refraktion von gasförmigen Verbb. 788. — Refraktion 1169.
Ambardonow, siehe: Bischoff (C. A.).
Amberger (C.), siehe: Paal (C.).
Amoss (H. L.), siehe: Kastle (J. H.).
Ampola (G.) u. de Grazia (S.), Einw. v. CaF_2 auf vesuvianische Böden 496. — Denitrifikation d. Erdbodens 655. 906.
Anderlini (F.), siehe: Nasini (R.).
Anders (G.), siehe: Herz (W.).
Anderson (W. H.), Nachweis v. Rohrzucker in Milch und Rahm 1156.
Andés (L. E.), Best. der Konsistenz in Lacken 1464.
André (G.), Aus den Wurzeln extrahierte Pflanzensäfte 356. — Zus. der Pflanzensäfte aus Stengeln und Blättern 979.
Andreasch (R.), Substituierte Rhodanin-

säuren u. deren Aldehydkondensationsprodd. 970.
Andrejew (I.), Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle 1167.
Andrew (G. W.), siehe: Bone (W. A.).
Andrews (L. W.), Trennung v. Chloriden und Bromiden 1597.
Andrlík (K.), Saccharose u. Raffinose in den Abfallaugen von der Entzuckerung der Melasse 75. — Nährstoffverbrauch der Rübe u. seine Beziehung z. Zucker in der Wurzel 496. — Schädl. N in der Rübe 1214.
Andrlík (K.) u. Staněk (V.), Best. der Saccharose in Osmosewasser 1757.
Andrlík (K.), Staněk (V.) u. Urban (J.), Ununterbrochene Diffusion 999. — Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben u. Setzlingen 1451.
Angeli (A.) u. Angelico (F.), Oxyphenylindol 732.
Angeli (A.) u. Marchetti (G.), Oxypyrrole 1499. — Indole 1542.
Angeli (A.) u. Marino (L.), Santoninsäure 1383.
Angelico (F.), Atractylis gummifera 283. — Pikrotoxin 1043. — s.: Angeli (A.).
Angelucci (O.), Synthese des $(NH_4)_2CO_3$ aus C_2H_2 u. NO bei hoher Temp. 218.
Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy, Grüne basische Farbstoffe der Malachitgrünreihe 776*. — o-Oxymonoazofarbstoffe 1713*.
Anselmino (O.), Einw. von Phenolen auf Trichloressigsäure 339.
Antonow (G.), Oberflächenspannung in der kritischen Gegend der Lsgg. 1234.
Antonow (G.) u. Malyschew (B.), Vorgänge beim Lösen von Cu oder CuO in KOH 825.
Apitzsch (H.), Redukt. von Ketonen mit alkoh. Zinnsalzlsg. und HCl 1748.
Appelius (W.), siehe: Paessler (J.).
Appelius (W.) u. Schall (R.), Best. der Basizität von Chrombrühen u. Chromextrakten 1354.
Arauner (P.), Wein und seine Chemie [199].
Archbutt (L.) u. Deeley (R. M.), Lubrication and Lubricants [1654]. [1716].
Arena (M.), siehe: Comanducci (E.).
Argyriadès (E.), App. zur SO_2-Best. 500.
Armitage (F. P.), History of chemistry [199].
Armstrong (H. E.), Ursprung der osmot. Vorgänge 3.
Arndt (K.), Techn. Anwend. der physik. Chemie [1716].
Arndt (K.) u. Müller (W.), Löslichkeit der alkal. Erden in ihren geschmolzen. Chloriden 696.
Arnold (C.), Repetitorium der Chemie [79].
Arnold (V.), Nitroprussidrk. des Harnes 187. 1463.
Arnost (A.), Best. des Camphers 70.
Arntz (K.), siehe: Fischer (O.).
Aron (H.), Lichtabsorption u. Eisengehalt des Blutfarbstoffs 1058.
Aron (H.) u. Müller (F.), Lichtabsorption des Blutfarbstoffs 638.
Aronsohn (E.), Erhöhter Eiweißstoffwechsel 1060.
Aronstein (L.), Nachw. v. wenig weißem P neben viel Phosphorsesquisulfür 1353.
Arrivant (G.), Wolfram-Manganlegierungen; Darst. von Wolfram 12. — siehe: Vigouroux (E.).
d'Arsonval u. Bordas, Dest. u. Trocknen im Vakuum 81.
Artmann (P.) u. Skrabal (A.), Jodometr. Ammoniakbest. 667.
Aschan (O.), Bedeutung der wasserlösl. Humusstoffe für die B. der See- und Sumpferze 1146.
Aschkinass (E.), s.: Rutherford (E.).
Aschoff, Radioaktivität der Heilquellen 293.
Asher (L.) u. Rosenfeld (R.), Bindungsverhältnisse von Stoffen im Blute 1059.
Asher (L.) u. Waldstein (A.), Abhängigkeit der Harnabsonderung von der chem. Beschaffenheit des Blutes und dem Zustande der Niere 181.
Astruc (H.), Nachweis von Farbstoffen in Rotweinen mittels Formol 1708.
Atenstädt (P.), siehe: Beythien (A.).
Atkinson (E. F. J.) u. Thorpe (J. F.), Kondens. von Benzylcyanid; 1,3-Naphthylendiamin u. Derivate 728.
Atmospheric-Products Co., Elektr. Gewinnung von N-O-Verbb. 432*.
Auclair (J.) u. Paris (L.), Chem. Konstit. des Kochschen Bacillus u. seiner Kittsubstanz 1068.
Auer (J.), Wrkg. von Injektionen von Salzabführmitteln auf intestinale Peristaltik u. Abführung 490. — siehe: Meltzer (S. J.).
Auer von Welsbach (C.), Anwendung der Funkenspektra bei Homogenitätsprüfungen 1069.
Auerbach (F.), Grundbegriffe der Naturlehre [79].
Auergesellschaft, siehe: Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges.
Aufhäuser (D.), Best. der spez. Wärme von Öl auf elektr. Wege 1070.
Auger (V.), Esterifizierung von As_2O_3 durch Alkohole u. Phenol 400. — Cuprometaphosphat 938. — B. des kupferhaltigen Avanturinglases 1360.

Auld (S. J. M.), Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin 1698.
Austerweil (G.), siehe: Berl (E.).
Austin (A. E.), Manual of Clinical Chemistry [1716].
Austrian (R. C.), siehe: Jones (W.).
Autenrieth (W.), Qualitat. chem. Analyse [683].
Autenrieth (W.) u. Mühlinghaus (P.). Einw. v. PBr_5 u. PCl_5 auf Phenolalkyläther 241. — Verh. aromat. Ester zu PBr_5 u. PCl_5 957.
Auwers (K.), Aromat. Aldehyde u. Ketone 84. — Gechlorte Alkohole der Dihydrobenzolreihe 41.
Auwers (K.) u. Hessenland (M.), Alkylidendihydrobenzolderivate 1582.
Auwers (K.) u. Köckritz (A.), Alkylidendihydrobenzolderivate aus as-m-Xylenol, as-o-Xylenol u. Pseudocumenol 1583.
Auwers (K.) u. Roth (W. A.), Alkylidendihydrobenzolderivate 1580.
Azzarello (E.), Ggw. von Borsäure in echten Weinen Siziliens 184.

Babington (F. W.), Holzgeist in Aceton 1641.
Baborovský (G.) u. Vojtěch (V.), Photograph. Unwirksamkeit des Ammoniumamalgams 700.
Bach (A.), Wrkg. des Jods auf Peroxydase 574. 1442.
Backman (E. L.), Wrkg. des A. auf das isolierte Säugetierherz 489. — Wrkg. der Milchsäure auf das Säugetierherz 981.
Bacon (N. T.), Phänomene in Crookesschen Röhren 5.
Bacon (R. F.), Physiologisch wirksame Bestandteile von Heilpflanzen der Philippinen 1274.
Bacon (R. F.) u. Freer (P. C.), Einw. von Na auf Aceton 1568.
Bacon (R. F.) u. Marshall (H. T.), Toxische Wrkg. des Saponins 1274.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Celluloidähnl. Massen 142*. 1473*. 1474*. — Darst. gechlorter Amidine 197. — Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette mit Braunstein u. H_2SO_4 383*. — Darst. von Indoxyl u. dessen Derivv. 383*. — Erzeugung echter Färbungen mit Indanthrenfarbstoffen 430*. — Darst. von Dianthrachinoyl u. Derivv. 680*. — Darst. von Alkylacylverbb. drei- u. mehrfach halogenierter arom. Amine 681*. 682*. — Darst. beständ. Verbb. aus Aldehyden u. Hydrosulfiten 682*. — Blaue bis blaugrüne Schwefelfarbstoffe 778*. — Darst. von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbb. 779*. — Reinigen von synthetischem Indigo 780*. — Fixieren des Kondensationsprod. aus β-Methylanthrachinon etc. auf der Faser 914*. — Darst. von Benzanthronderivv. der Naphthanthrachinonreihe 1002*. — Rote Farblacke 1003*. — Darst. von wasserfreien Ätzalkalien 1604*. — Darst. von Säurenitrilen 1652*. — Darst. von Azofarbstoffen mit Alkoxylgruppen 1714*.
Bäck (E.), Saturation 75.
Bädeker (K.), Elektr. Leitfäh. u. thermoelektr. Kraft v. Schwermetallverbb. 1567.
Baehr, Trinkwasserbeurteilung u. -versorgung 835.
Baer (J.), Wrkg. des Serums auf intracelluläre Fermente 180.
Baer (J.) u. Blum (L.), Abbau von Fettsäuren beim Diabetes mellitus 185.
von Baeyer (O.), Struktur feinster Spektrallinien 1481.
Bagard (P.), Darst. der acycl. Aldehyde 1782.
Bahrdt (W.), Ausdehnung von Gasen durch Wärme 1011.
Baier (E.) u. Hasse (P.), Fruchtsaftstatistik 985.
Baier (E.) u. Neumann (P.), Refraktometr. Unters. von Milch u. Sahne u. ihre Verwend. in der Nahrungsmittelkontrolle 1706.
Bailey (E. H. S.), Textbook of Sanitary and Applied Chemistry [1003].
Bailey (G. H.) u. Briggs (W.), First stage Inorganic Chemistry [148]. — New Matriculation Chemistry [683].
Baillon, siehe: Fosse (R.).
Bainbridge (F. A.) u. Beddard (A. P.), Bezieh. der Nieren zum Stoffwechsel 972.
Baissac (L.), Verwendung einer Quarzplatte im Saccharometer 662.
Baker (H. A.) u. Lang (W. R.), Einfl. der Säurebeize auf Stahlstäbe u. ihre partielle Wiederherst. beim Erwärmen 770.
Bakker (G.), Gekrümmte Capillarschicht u. Theorie des Siedens 1771.
Bakscht (A.), siehe: Goldschmidt (H.).
Balicka-Iwanowska (G.), Rolle der Phosphorsäure bei der Ernährung der Pflanzen 1700.
Balland (A.), Verteilung des P in den Nahrungsmitteln 365. 579. — Verteilung des S in den Nahrungsmitteln 653. — Les Aliments: Analyse, Expertise, Valeur alimentaire [1003].
Baly (E. C. C.), siehe: Bentley (W. H.).
Bamberger (E.) und Kraus (E.), Einw. von Alkalien auf Tribromdiazobenzol 465.
Bamberger (E.) und Remmert (E. W.), Reduktionsprod. d. o-Nitrobenzaldehyds 557.

Bamberger (E.) u. Rudolf (L.), Einfluß von Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxyden 464. 714.
Bamberger (E.) und Wildi (S.), Oxydation von Aminoindazolen; B. des Dichlorindazols 479.
Bamberger (M.), Böck (F.) und Wanz (F.), Wiederatembarmachen v. Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden 141*.
Bancroft (W. D.), Photochemie u. Phasenregel 863.
Bang (I.), Zuckerbest. 375. — Thymusnucleinsäuren 642.
Bang (I.), Ljungdahl (M.) und Bohm (V.), Glykogenumsatz in der Kaninchenleber 1549.
Barbano (A. C.), Natrium- und Eisenkakodylat 747. — Sirup von Ferrocitrat u. Ferroammoniumcitrat 748.
Barbero (C.), siehe: Mazzucchelli (A.).
Barbier (Ph.) und Sisley (P.), Symm. Safranine 741. — Unsymm. Safranine 742.
Barbieri (G. A.), Oxydation der Cero- zu Ceriverbb. 1529.
Barbieri (G. A.) und Volpino (A.), Katalyt. Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden 1529.
Bardachzi (F.), Blutfarbstoff der Thalassochelys corticata 170.
Bargellini (G.) u. Mieli (A.), Einfluß von Salzkonzentrationen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von Farbstofflsgg. im Licht 772.
Barger (G.) u. Carr (F. H.), Mutterkornalkaloide 52. 1435.
Barger (G.) u. Dale (H. H.), Mutterkornalkaloide 279.
Barkow (C.), siehe: Erlenmeyer jun. (E.).
Barlow (W.) und Pope (W. J.), Atomtheorie, welche chem. u. krystallograph. Struktur in Verb. setzt und die Natur der Wertigkeit demonstriert 2. 603. — Theorie der Valenz 1563.
Barnes (S. K.), siehe: Parsons (Ch. L.).
Barnstein (F.) und Volhard (J.), Verdaulichkeit der Gerstengraupenabfälle 290.
Barrat (J. O. W.), Reaktionsgeschwind. zwischen Opsonin u. der roten Blutzelle 1341.
Barraud (A.), Best. des S in Eisen, Gußwaren u. Stahl 988.
Barrett (E.) u. Lapworth (A.), Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom u. ungesättigten Säuren 1580.
Barrow (C.), siehe: Hughes (R. M.).
v. Bartal (A.), Beständigkeit der Verbb. von Se und S 1306.
Bartelt (K.), siehe: Semmler (F. W.).
Bartoš (W.), Zuckerrübe in dem trockenen Jahre 1904 497.
Bartsch (C.), Einw. schwacher Alkalilsgg. auf $MgCl_2$-haltige Pergamentpapiere 1468.
Barus (C.), Kolloidale Kernbildungen in staubfreier feuchter Luft 1237.
Basler Chemische Fabrik, Darst. v. Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther 1231*.
Basset (H.), Bodenelektrolyse mit B. einer fl. K-Na-Legierung 1245.
Bassett jun. (H.), Hydrate des sauren Calciumorthophosphats 1241. — Einw. von NH_3 auf die sauren Calciumorthophosphate 1241.
Bastin (E. S.), Gebrannte Tone u. natürl. Schlacken in Ost-Wyoming 1639.
Bates (F.) u. Blake (I. C.), Einfl. des bas. Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wss. Lsg. 1288.
Batschinski (A.), Modifizierte Van der Waalssche Gleichung, am Äthyloxyd geprüft 1008.
Battandier (J. A.), Campher u. Campherbäume in Algier 1272.
Battelli (A.), Spez. Wärmen der Fll., welche bei tiefer Temp. erstarren 1481.
Battelli (A.), Occhialini (A.) u. Chella (S.), Radioaktivität 1287.
Battelli (A.) u. Stefanini (A.), Osmot. Druck u. Oberflächenspannung 1299.
Baubigny (H.), Bedingungen der Fällung u. Wiederauflösung der Metallsulfide 145. — Analyt. Eigenschaften des Ba und Sr 1221.
Baudisch (O.), Einw. v. HNO_3 auf p-Dimethyl- u. -äthylaminobenzoesäure 556.
Bauer (E.), Anlaufen des Glases 1360.
Bauer (H.), Geschichte der Chemie [519]. — siehe: Wieland (H.).
Bauer (H.) u. Moser (H.), C-Doppelbindung. Addition von Br 1127.
Bauer (O.), siehe: Heyn (E.).
Bauer (R.), Nachweis von Galaktose u. Milchzucker im Harn 1157.
Baumann (B.), s.: Abderhalden (E.).
Baume (G.) u. Tsakalotos (D. E.), Änderung der Dampfspannung mit der Temp. u. Best. der ebullioskop. Konstanten 1092.
Baumhauer (H.), Lehrbuch der Mineralogie [683]. — Verwachsung von Rutil u. Eisenglanz 1145.
Baumstark (R.) u. Mohr (L.), Darmfäulnis im Hunger 56.
Baur (E.), Abriß der Spektroskopie u. Colorimetrie [920].
Baxter (G. P.) u. Coffin (F. B.), Atomgewicht von Co 221.
Baxter (G. P.) u. Griffin (R. C.), Mit-

reißen von Ammoniumoxalat durch Oxalate der seltenen Erden 459.
Baxter (G. P.), Hickey (Ch. H.) u. Holmes (W. Ch.), Dampfdruck von Jod 928.
Baxter (G. P.) u. Hines (M. A.), Atomgewicht von Mn 12.
Bayerische Akt.-Ges. f. chem. u. landwirtschaftl.-chem. Fabrikate, siehe: Hilbert (H.).
Beadle (C.), Best. des Harzes in Papier 1158.
Beccard (F.), siehe: Diels (O.).
Beck (K.) u. Ebbinghaus (K.), Umwandlungspunkte u. Beobachtung derselben 204. — Best. der inneren Reibung 1235.
Beck (K.), Treitschke (W.) u. Ebbinghaus (K.), Relative innere Reibung 1235.
Beck (Th. C.), siehe: Pope (W. J.).
Beck (Th. C.) u. Pope (W. J.), Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in seine optisch-aktiven Komponenten 1136.
Beckenkamp (J.), Chalkopyrit 1145.
Becker (W.), siehe: Lührig (H.).
Beckmann (E.), Spektrallampen für das chem. Praktikum 782. — Demonstrationstisch für gefärbte Flammen 784. — Färben von Flammen 1233.
Beckmann (E.), Bernhard (E.), Eremie-Popa (D.) u. Gabel (W.), Ebullioskop. Verh. aliphatischer SS. mit anomalen Dampfdichten 21.
Beckmann (E.), Kirchhoff (F.), Lockemann (G.), Eremie-Popa (D.), Liesche (O.) u. Gabel (W.), Molekulargröße des Jods; ebullioskop. Best. flüchtiger Stoffe 1382.
Beckmann (W.), Spektroskop. Unters. der Teile des galvan. Lichtbogens 209.
Beckurts (H.), Kakao u. Schokolade 287.
Beckurts (H.) u. Blasius (R.), Braunschweiger Rieselfelder 427.
Becquerel (H.), Phosphorescenz v. Uransalzen in fl. Luft 1176. — Phosphorescenz 1479.
Becquerel (J.), Absorptionsbanden von Tysonitkrystallen im magnet. Felde 749. — Einfluß der Temperatur auf die Absorption in Krystallen. Magneto-optische Erscheinungen bei der Temperatur der fl. Luft 1090.
Beddard (A. P.), s.: Bainbridge (F. A.).
Beddies (A.), Darst. von fermentierten Käseprodd. 316*.
Bedford (C. H.) u. Jenks (R. L.), Best. höherer Alkohole in Spirituosen; Ester-Jod-Methode 1708.
Beger (C.), Milchfettbest. 376. — siehe: Morgen (A.).
Béhal (A.) u. Sommelet (M.), Darst. v. Alkoxyglykolen 680*.
Behr jr. (G. E.), s.: Richards (Th. W.).
Behre (A.), Cocosmilch 495.
Behrend (R.), Glucose, deren Phenylhydrazone u. Oxime 1535.
Beilstein (F.), Handbuch der organ. Chemie; Ergänzungsbände dazu siehe: Jacobson (P.).
Beljajew (N.), Thermoluminescierender Kalkstein 1215.
Bell (J. M.) u. Cameron (F. K.), Fließen von Fll. durch capillare Räume 318.
Bellier (J.), Butteranalysen 134.
Bellucci (I.) u. Dominici (F.), Kobaltokaliumkobaltit 1580.
Bellucci (I.) u. Parravano (N.), Kolloidale Bleisäure 222. — Hydrosol der Bleisäure 528.
Bellucci (I.) u. Rubegni (S.), Saure Funktion des Nickeldioxyds 793.
Belowsky (M.), Petrographie des westlichen Nord-Grönlands 1639.
Beltzer (F. J. G.), Celluloseester der Fettsäuren; Celluloseacetate 853. — Färben von Seide u. künstl. Faserstoffen 1603.
Bemelmans (E.), Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl von Margarine durch Konservierungsmittel 1592.
Benary (E.), Tetronsäuresynthese 1249.
Benecke (W.), Stickstoffbindende Bakterien aus dem Golf von Neapel 1210.
Benedict (St. R.), Nachweis von Ba, Sr u. Ca 67.
Bennett (H. G.), Vorschriften für Hautpulver für die Gerbstoffanalyse 1758. — siehe: Parker (J. G.). — siehe: Procter (H. R.).
Bennigson (F.), siehe: Friedrich (K.).
Benson (R. L.), siehe: Wells (H. G.).
Bentley (W. H.), Friedl (A.), Thomas (F.) u. Weizmann (Ch.), Derivv. des Naphthacenchinons 1131.
Bentley (W. H.), Friedl (A.), Thomas (F.), Weizmann (Ch.), Baly (E. C. C.) u. Tuck (W. B.), Derivv. des Naphthacenchinons 1419.
Bentley (W. H.), Robinson (R.) und Weizmann (Ch.), 3-Hydroxyphthalsäure und 3-Methoxyphthalsäure 1120.
Bentley (W. H.) u. Weizmann (Ch.), 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Methoxyphthalsäure 1120.
Benz (M.), siehe: Willstätter (R.).
Berblinger (G.), siehe: Scholl (R.).
Berchet (J. F. J.), s.: Granjon (J. L.).
Berendes (J.), Apothekenwesen [1654].
Berg (A.), Mol.-Gew. des Elaterins 636.
Berg (W. N.) u. Gies (W. J.), Wrkgg. der Ionen bei der Katalyse m. Beziehg. zur Pepto- und Tryptolyse 1771.
Bergell (P.), Hexamethylentetramin 487. — Verbb. v. Aminosäuren u. NH_3 1317.

Bergell (P.) u. Bickel (A.), Gewinnung von Radiumemanation 1713*.
Bergell (P.) u. Laband (L.), Prüfung isotonischer Mineralwässer 1143.
Berger (E.), Best. des freien S 666. — Umwandlung von S in H_2SO_4 1596.
Bergsten (C.), Trennung der Mykoderma von den Essigbakterien im Bier durch Anhäufung 590.
Bergtheil (C.) u. Briggs (R. V.), Best. des Indigos im Handelsindigo 1289.
Berkeley (Earl of), Best. der D. von Krystallen 1068. — Anwendb. der Van der Waalsschen Gleich. auf Lsgg. 1718.
Berl (E.) u. Austerweil (G.), Scheelescher Ätznatronprozeß 1815.
Berl (E.) u. Smith jun. (W.), Celluloseester 1108.
de Bernardinis (L.), siehe: Abati (G.).
Bernardo (O.), Verbb. der gemischten Organomagnesiumverbb. mit Pyridin- u. Chinolinbasen 1543.
Bernhard (E.), siehe: Beckmann (E.).
Bernhardt (F.), Gewinnung von Pottaschelsg. aus roher Wolle 79*.
Bernhart (K.), siehe: Königs (W.).
Bernini (A.), Spez. Wärme des Ca u. Li 1307.
Bersch (J.), Essigfabrikation [1871].
Bertarelli (E.), Verfälschung v. Mehlen mit Steinnuß 1641.
Bertelsmann (W.), Heizungs- und Beleuchtungswesen 1711.
Berthaud (J.), B. der organ. Phosphorverbb. 628. 1400.
Berthelot (D.), Berechnung der Mol.-Geww. von Gasen 606. — Berechnung der Kompressibilität eines Gases mit Hilfe der kritischen Konstanten 687. — Mol.-Geww. v. Gasen, berechnet durch Grenzdichten 786.
Berthelot (M.), Gleichgewichte bei der Esterbildung; wechselseit. Verdrängung zwischen Glycerin u. and. Alkoh. 285. — Archéologie et histoire des Sciences [598]. — Traité pratique de l'analyse des gaz [598]. — Chem. Erscheinungen durch calorische u. elektr. Erwärmung 606. — Chem. Wrkgg. von Ra 1028. — Vereinigung von C mit N 1111.
Berthelot (M.) u. Landrieu (Ph.), Verbrennungs- u. Bildungswärmen N-haltiger Stoffe 1425.
Berthold (E.), siehe: Sachs (Franz).
Bertiaux (L.), siehe: Hollard (A.).
Bertrand (G.), Vicianin 282. 1440. — Best. der reduzierenden Zucker 763. — Sorbierit 1665.
Bertrand (G.) u. Javillier (M.), Fällung des Zinks 424. 1223.
Bertrand (G.) und Lanzenberg (A.), l-Idit 454.
Bertrand (G.) u. Rivkind (L.), Verteilung des Vicianins u. seiner Diastase in den Körnern der Leguminosen 356.
Bertrand (G.) und Weisweiller (G.), Einw. des bulgarischen Ferments auf die Milch 1277.
Beschke (E.), siehe: v. Braun (J.).
Besemfelder (E.) u. Schuler (W.), App. zur Erzielung klarer Extrakte 1517*.
Best (F.), Carminfärbung des Glykogens und der Kerne 179.
Bettendorff (A.) u. Kayser (H.), Trennung der Erden der Yttriumgruppe 1285.
Bettges (W.), Nachweis v. Sarcinen 1358.
Betti (M.), Opt. Spaltung mittels Glucose 1042.
Betti (M.) u. Mundici (C. M.), β-Oxynaphthaldehyd 965.
Betts (A. G.) u. Sherry (K. H.), Darst. von Chloraten u. Hypochloriten 1772.
Betts (A. G.) u. Valentine (W.), Elektr. Bleischmelzverf. 593.
Beutell (A.), Quecksilberluftpumpe 917*.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Bewad (J.) und Pirinski (A.), Symm. tertiäre α-Dinitroparaffine 230.
Beythien (A.) u. Atenstädt (P.), Henselsche Nährsalze 747.
Beythien (A.) u. Friedrich (A.), Nachweis v. Rohrzucker in Milchzucker 768.
Bial (M.), Farbenrkk. der Pentosen 1078.
Bialon (O.), Rahmfettbest. 1288.
Bianchi (G.), Best. der Halogene in organischen Substanzen 664.
Bickel (A.), Einfl. des Morphiums und Opiums auf Magen- und Pankreassaftsekretion 1060. — siehe: Bergell (P.).
Biechele (M.), Anleitung zur Erkennung und Prüfung von Arzneimitteln [519].
Bierich (R.), siehe: Morawitz (P.).
Bigelow (M. D.), siehe: Wiley (H. W.).
Bigler (P.) und v. Kostanecki (St.), 3',4'-Dioxy-α-naphthoflavonol 265.
Bihmann (J.), siehe: Bischoff (C. A.).
Billitzer (J.), Stabilität kolloidaler Lsgg. 1088.
Biltz (H.) u. Herms (P.), Salze d. Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure 1093.
Biltz (W.), Hydrate in wss. Lsg. 925. — Ultramikroskop. Löslichkeitsbest. 1151.
Binet du Jassonneix, Reduktion von Cr_2O_3 durch Bor 394. — Verbb. von Cr u. B 612. — Reduktion des Cr_2O_3 durch Bor; Darst. v. CrB u. Cr_3B_2 1773. — Verb. von Bor mit Mo im elektr. Ofen 1773.
Bingham (E. C.), siehe: Jones (H. C.).
Binz (A.) u. Schroeter (G.), Theorie des Färbens 318.

Biquard (R.), siehe: Moureu (C.).
Birckenbach (L.), Wismutjodid 1895.
Birckenbusch (L.), siehe: Gutbier (A.).
Birkeland (K.), Durchführung endothermisch verlaufender Rkk. in Gasen unter Anwendung des Lichtbogens 915*.
Birnie (S.), Wrkg. von fein verteiltem Fe auf W. 1771.
Biscaro (G.), Pharmakolog. Studium über Guajacolacetat 745.
Bisching (A.), s.: v. Hochstetter (F.).
Bischkopff (E.), siehe: Achert (O.).
Bischoff (C.), siehe: Linzel (H.).
Bischoff (C. A.), Blumenthal (A.) u. Kowerski (K.), Umsetzungen d. α-Bromfettsäurecarvacryl- u. -thymylester mit Natriumcarvacrolat u. -thymolat 98.
Bischoff (C. A.) u. Fröhlich (E.), Spaltungen von N,N'-Diarylmethylendiaminen 154.
Bischoff (C. A.), Gussew (M.), Willums (A.) u. Wielowieyski (J.), Umsetzungen der α-Bromfettsäurenaphthyl- u. -guajacylester mit Natriumnaphtholaten u. -guajacolaten 93.
Bischoff (C. A.), Schmähling u. Ambardonow, α-Bromfettsäurenitrophenylester 94.
Bischoff (C. A.), Wachsmuth (W.), Bihmann (J.), Smolnikow (K.) und Gussew (A.), Umsetzungen d. α-Bromfettsäurephenyl- und -kresylester mit Natriumphenolat und -kresolaten 92.
Blackman (Ph.), Ammoniumhydrat 1240.
Blair (A. A.), Chemical Analysis of Iron [148].
Blaise (E. E.) u. Courtot (A.), γ-Aldehydsäuren 98.
Blaise (E. E.) u. Gault (H.), Pyranreihe 789. — α,α'-Diketopimelinsäuren 1188. — γ-Pyran-α,α'-dicarbonsäuren 1427.
Blaise (E. E.) u. Maire (M.), Acyclische β-Chloräthyl- u. Vinylketone. Synthese der 4-Alkylchinoline 974. — β-Chloräthyl- u. Vinylketone 1488.
Blake (I. C.), siehe: Bates (F.).
Blake (S. A.), siehe: Horn (D. W.).
Blanc (A.), Einw. eines magnet. Feldes auf bewegte ionisierte Luft 1565.
Blanc (G.), 3,3-Dimethyl- und 3,3,6-Trimethylcyclohexanon 964.
Blanc (G. A.), Radioaktive Stoffe in der Erde u. Atmosphäre 1348. — Zerfallskonstante des Radiothoriums 1580.
Blanck (E.), Böden des mittleren Buntsandsteins 288. — Kalkkonkretionen 906.
Blanck (F. C.), siehe: Tingle (J. B.).
Blankenberg (F.), siehe: Foerster (F.).
Blanksma (J. J.), Einführung von Halogenatomen in den Benzolkern während der Reduktion von nitrierten aromat. Körpern 463. — Symm. Hexanitrodixylylamin 464. — siehe: Van Ekenstein (W. A.).
Blarez (Ch.), Nachweis von Arachisöl im Olivenöl 767.
Blasius (R.), siehe: Beckurts (H.).
Blasky, siehe: Lührig (H.).
Blau (H.), Darst. eines Leuchtgases aus Destillationsgasen 78*.
Bloch, siehe: Seyewetz (A.).
Bloch (C.), Destillationsaufsatz für Stickstoffbestst. 781.
Bloch (L.), Leitfähigkeit bei der Ausdehnung der Gase 686.
Block (W.), Stromlieferndes Daniellelement 1563. — Best. des inneren Widerstandes stromliefernder Elemente 1303.
Bloemendal (W. H.), Stärkemehl 176.
Blouet (M.), Nouvelles manipulations de Chimie [598].
Blough (E.), siehe: Shepheard (E. S.).
Blount (B.), Zementindustrie 75.
Bloxam (W. P.), siehe: Orchardson (J. Q.). — siehe: Perkin (A. G.).
Blücher (H.), Der prakt. Mikroskopiker [199].
Blum (L.), siehe: Baer (J.).
Blum (L.) u. Fuld (E.), Best. des Fermentgehaltes im Mageninhalt 1751.
Blume (G.), siehe: Busch (M.).
Blumenfeld (E.), o-Tolyläthylamin 1788.
Blumenthal (A.), s.: Bischoff (C. A.).
Blumenthal (H.), s.: Fischer (Emil).
Blumenthal (R.), siehe: Koppel (J.).
Blumer (E. R. L.), Darst. von Verbb. der Stärke u. der Cellulose mit Formaldehyd 388*.
Blyth (A. W. u. M. W.), Poisons; their Effect and Detection [920].
Blyth (M. W.), Bewertung der Desinfektionsmittel 1446.
Blyther (D. F.), siehe: Tilden (W. A.).
Bocciardo (S.) & Co., Schnellgerbverf. 1472*.
Bode (K.), siehe: Semmler (F. W.).
Bodenburg (H.), Automat. Quecksilberluftpumpe 601.
Bodenstein (M.), siehe: Stock (A.).
Bodenstein (M.) u. Lind (S. C.), Geschwindigkeit der B. von HBr aus H u. Br 8.
Bodländer (G.) u. Kerp (W.), Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc. [144]. [599].
Bodländer (G.), Kerp (W.) u. Troeger (J.), Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc. [683]. [1655].
Bodmer (E.), siehe: Grandmougin (E.).
Böck (F.), siehe: Bamberger (M.).
Boedecker (F.), siehe: Wallach (O.).
Bödtker (E.), Adipinsäureanilid 153.

Böhm (C. R.), Gasglühlichtbeleucht. 1000.
Böhm (E.), Best. des F in Fluoriden 1149.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. von Campher aus Borneol 198. — Darst. von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol 1294*.
Boehringer (R.), siehe: Fichter (F.).
Boekelman (A.) u. Staal (J. Ph.), Kalkausscheidung im Harn 832.
Boekhout (F. W. J.) u. de Vries (J. J. O.), Edamer Käsereifung 366. — Selbsterhitzung des Heues 1340.
Boekmann (F.), Le Celluloid [148].
Bönninger (M.) u. Mohr (L.), Säurebildung im Hunger 55.
Boes (J.), Trimethylcoumarone 1426.
Boeseken (J.), Ontwikkeling van enkele chemische Problemen [1296]. — Allotrope Modifikationen des Phosphors 1772.
Böttcher (H.), Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie [520].
Böttcher (O.), Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure 907.
Boetticher (H.), App. zur Best. der flüchtigen S. im Wein 871.
Böttiger (E.) u. Petzold (G.), Oxydationsschwarz 1000.
Bogdan (P.), Polymerisation von Fll. 818. — Gleichung von Van der Waals u. der fl. Zustand 786.
Bogert (M. T.), Vergiftungsfall 1143.
Bogert (M. T.), Wiggin (J. D.) u. Sinclair (J. E.), Chinazolincarbonsäuren aus 4 Aminoisophthalsäure u. Aminoterephthalsäure 975.
Bogojawlenski (A.), Bogoljubow (P.) u. Winogradow (N.), Löslichkeit isomerer organ. Verbb. 1738.
Bogojawlenski (A.) u. Ssacharow (N.), Krystallisationsgeschwindigkeit der isomorphen Mischungen 1719.
Bogojawlenski (A.) u. Winogradow (N.), Schmelzkurven der Mischungen von p-Azoxyanisol mit Bzl., Nitrobenzol u. Dibromacetylen 1741.
Bogoljubow (P.), s. Bogojawlenski (A.).
Boguski (J.), Dibenzylnaphthalin 817.
Bohm (V.), siehe: Bang (I.).
Bohomann (L.), siehe: Steinkopf (W.).
Bohrisch (P.), Verseifung des Bienenwachses 1078. — Nachw. des Acetons im Harn 1463.
du Bois (H.), Dampfdruck des Kohlensäureschnees 948.
Bokorny (Th.), Wrkg. der alkal. Phosphate auf Zellen und Fermente 355. — Kontaktwrkgg. in der biolog. Chemie. Enzym u. Plasma 831.
Boldyrew (W.), Lipase des Darmsaftes 649.
Bolis (A.), Wirkung von CCl_4 auf Gußeisen 75.
von Bolton (W.), Niob 1487.
Boltwood (B. B.), Erzeugung von Ra aus Aktinium 616. — Zerfallsprodd. des Urans 1097.
Bone (W. A.), Drugman (J.) und Andrew (G. W.), Explosive Verbrennung von KW-stoffen 328.
Bonjean (E.), Analyse des eaux potables [598].
Bonnema (A. A.), Fettbest. in Rahm u. Milch 512.
Bonnier (G.), Künstliche Pflanzen 685.
Borchardt (L.) u. Lange (F.), Einfluß der Aminosäuren auf die Acetonkörperausscheidung 491.
Borchers (W.), Die elektr. Öfen [79].
Bordas, siehe: d'Arsonval.
Borden (J. H.), Ausscheidung von Indoxylsäure im Harn Irrsinniger 1803.
Bornemann (G.), Fette u. fette Öle 1815.
Bornstein (A.), Beeinflussung des Herzmuskels 576.
Borsche (W.), α-Diketone aus α-Ketoaldoximen 960.
Borsche (W.) u. Feise (M.), Carbazolderivate 822.
Borsche (W.) und Fels (A.), Einw. von NH_3 auf α,β-Diacylcarbonsäureester 171.
Borsche (W.) u. Heyde (A.), Methylpikraminsäure 242.
Bose (E.), Calorimetr. Studien 234. 1564. — Thermodynamik des Entstehens inhomogener Gemische 1091. 1305.
Bose (E.) u. Bose (M.), Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit W. u. beim Mischen zweier Alkohole 234.
Bose (E.) und Müller (A.), Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen, Gemischen von W. u. Alkoholen u. von Alkoholen untereinander 233.
Boswell (M. C.), Nachweis u. Best. von α-Naphthochinon, β-Naphthochinon, Phthalon- u. Phthalsäure 1154.
Bottazzi (F.) u. d'Errico (G.), Physikochem. Unterss. über Glykogen 101.
Bottler (M.), Analyse u. Fabrikation von Lacken u. Firnissen 513.
Bouchonnet (A.), Rubidiumarsenite u. -arseniate 1662.
Bougault (J.), Kermes 1285.
Bouiller (Ch. A.), siehe: Jones (H. C.).
Bouillon (C. G. V.), siehe: Prache (C. L.).
Boulez (V.), Best. der Terpenalkohole in ätherischen Ölen 675. — Veresterung der tertiären Terpenalkohole, bes. des Linalools; Best. in äther. Ölen 1154.
Boulud, siehe: Lépine.
Bourquelot (E.) u. Hérissey (H.), Bakankosin 1504.

Bownocker (J. A.), V. u. Ausbeutung des Petroleums u. natürl. Gases in Ohio 660.
Brachin (M.), Einw. v. Organomagnesiumverbb. auf Acetylenaldehyde und -ketone. Acetylenalkohole 561.
Bradley (H. C.), siehe: Mendel (L. B.).
Brähmer (F.), siehe: Fischer (Franz).
Bräunlich (F.), siehe: Werner (A.).
Bragg (W. H.), Ionisation v. Gasen durch die α-Partikeln des Ra 1305. — Einfl. der Geschwindigkeit der α-Partikeln auf das Absorptionsvermögen der Stoffe 1377.
Brand (K.) u. Stohr (E.), Elektrochem. Redukt. des o-Nitroacetanilids 466.
Brandt (H.), siehe: Busch (M.).
Brandt (K.), Schwefelammonium u. die Sulfide des Na als partielle Reduktionsmittel für aromat. Dinitro- u. Polynitroverbb. 404.
Branner (J. C.), Bibliography of Clays and the Ceramic Arts [683].
Braun (B.) u. Kittel (H.), Pinakolin aus dem Pinakon des Methyläthylketons 19.
v. Braun (J.), ξ-Bromönanthylsäure 329.
v. Braun (J.) u. Beschke (E.), Aufspaltung des Pyrrolidins 276. — 1,4-Halogenäther u. 1,4-Dihalogenverbb. des Butans 328. — Darst. arom. Sulfoharnstoffe mit H_2O_2 337.
v. Braun (J.) u. Müller (C.), Synthese des Heptamethylenimins 277.
v. Braun (J.), Müller (C.) u. Beschke (E.), Cyclische Imine 350.
v. Braun (J.) u. Schmitz (E.), Umwandlung des Coniins in Dichloroctan u. Dibromoctan 851.
Braune (H.), Bedeut. des N im Eisen 593.
Braune (J. S.), siehe: Lewes (V. B.).
Brauns (R.), Lichtschein bei Granat, Zirkon u. Sapphir 986.
Bray (W. C.), siehe: Noyes (A. A.).
Breda (H.), Darst. eines Ersatzmittels f. Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen 383*. — Darst. eines als Lösungs- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches 1002*.
Bredel (J.), Erzeugung v. Gegenständen aus geschm. Quarz 142*.
Bredig (G.), Katalyse 444. 1305. — Anorgan. Fermente u. organ. Enzyme 1278.
Bredig (G.), Fränkel (W.) u. Wilke (E.), Kalkstickstoff 1095.
Bremer (H.), siehe: Maschinenfabrik Bremer.
Bremer (W.), Geh. des Weizenmehles an wasserlösl. N u. Backwert 836. — Autoklaveneinsatz für die Rohfaserbest. 1658.
Brendler (W.), Ablesevorrichtung für Büretten etc. 917*.
Breteau (P.), Guide pratique des falsifications et altérations des Substances alimentaires [1004].
Breteau (P.) u. Woog (P.), Konservierung des Chlf.; Erkennung seiner Veränderung 747.
Bretet, Ggw. von essigsäurelösl. Eiweiß in einer Ascitesflüssigkeit 57.
Briem (H.), Zuckerlagerung in der Rübenwurzel 1439.
Briggs (R. V.), siehe: Bergtheil (C.).
Briggs (W.), siehe: Bailey (G. H.).
Brill (O.), Berechnung der Dampfdichten dissoziierender Substanzen 862.
Briner (E.), Kompressibilität von Gasgemischen, die unter B. von festen od. fl. Stoffen reagieren können. Dampfdrucke u. kritische Konstanten v. HCl, PH_3 u. SO_2 211. — Brechungsexponenten, Viscosität u. Überführungszahlen der Lsgg. von NaCl 448.
Briner (E.) u. Mettler (E.), B. v. NH_3 durch den elektr. Funken 1484.
Brink (F. N.), siehe: Richards (Th. W.).
Brissemoret (A.), Kaffeinderivv. 1030.
Brissemoret (A.) u. Combes (R.), Pharmakolog. Unters. v. Asaronpflanzen 130. — Rk. der Oxychinone 994.
Brögger (W. C.), Hellandit 59.
Brönstedt (J. N.), Affinität 202.
de Broglie (M.), B. von Elektrizitätszentren von geringer Beweglichkeit in Gasen 1169.
Broniewski (W.), Elektr. Widerstand u. Ausdehnung der Metalle 1523.
Bronson (H. L.), Einfl. der Temperatur auf die Aktivität des Ra u. seiner Zerfallsprodd. 700.
Brown (J. C.), Practical Chemistry [143].
Browne (F.), Chinesisches Zinn 1153.
Browning (P. E.), siehe: Goach (F. A.).
Browning (P. E.) u. Drushel (W. A.), Arsenatverf. für die Trennung des Mg u. der Alkalien 1466.
Brownlee (R. H.), App. für die Elektrolyse von HCl 1165.
Brühl (J. W.), Opt. Wrkgg. aneinanderstoßender ungesätt. Atomgruppen 1099. 1178. — Opt. Einfl. der Konjugation ungesätt. Gruppen 1124.
Brüning (A.), Protargol u. seine Lsgg. 1450.
Brüning (H.), Amerikan. Wurmsamenöl 56.
Bruère, Enzymoskopische Tabletten zur Kontrolle der pasteurisiert. Milch 376.
Brüsch (W.), Beleuchtungsarten d. Gegenwart [143].
Bruger (Th.), Registrierendes Widerstandsthermometer für Aufzeichnung v. Fiebertemperaturen 202.
Brugsch (Th.) u. Hirsch (R.), Gesamt-

N u. Aminosäureausscheid. im Hunger 55. — Hippursäuresynthese u. Ausscheid. der Benzoesäure beim Hunde 57.
Bruhns (W.) u. Bücking (H.), Nutzbare Mineralien u. Gesteinsarten im Deutschen Reich [598].
Brun (A.), Vulkanismus 296.
Bruner (L.), H_2S-Fällung der Metalle 694.
Bruni (G.) u. Vanzetti (B. L.), Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte 604.
Bruninghaus (L.), Phosphorescenz manganhaltiger Ca-Verbb. 1722.
Brunner (E.), Kathodische u. anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse v. Jod-Jodkaliumlsgg. 1013. 1306.
Brunner (K.), Indolinone 821. — Synthesen durch Aufnahme von CO_2 1405.
Brunner (R.), Manufacture of Lubricants, Shue Polishes and Leather Dressings [79].
Bruns (W.), Herst. von Tinkturen u. Extrakten nach dem Druckverf. 58.
Bruschi (D.), Verdauung u. sekretorische Tätigkeit beim Eiweiß des Ricinus 356.
Buch (K.), Zers. des Dicalciumphosphats durch W. 697.
Bucherer (H. Th.) u. Seyde (F.), Verh. arylierter Naphthylamine gegen Formaldehyd und HNO_3 1053.
v. Buchka (K.), Unters. v. Trinkbranntweinen auf Denaturierungsmittel 911.
Buchner (E.), Meisenheimer (J.) und Schade (H.), Vergärung des Zuckers ohne Enzyme 362.
Buchner (G.), Insektenwachs 359. — Verseifung des Bienenwachses 911. 1079.
Buckmaster (G. A.) u. Gardner (J. A.), Anästhesierende u. tödliche Dosis von Chloroform im Blut von Tieren 361.
Bucky (A.), siehe: Reverdin (F.).
Büchner (E. H.), Thorianit; relat. Radioaktivität seiner Bestandteile 498.
Bücking (H.), siehe: Bruhns (W.).
Bülow (C.), Dihydrotetrazin; Kondens. v. 1-N-Amino-3,4-triazol mit Acetonylaceton 280.
Bülow (C.) u. Busse (F.), b(b)b'-Diazokombinationen des p-Phenylendiamins mit heterocyclischen Komponenten 102.
Bülow (C.) u. Deseniss (M.), Kombin. v. Phthalylacetylaceton m. Pyrogallol 49. — Benzyl-o-carbonsäure(acetyl-aceton) und Kondensationsprodd. 553.
Bülow (C.) u. Lobeck (M.), Bisacetessigester[oxalsäuredihydrazon] 944.
Bünger (H.), Einfl. des W. auf die Entwicklung der Haferpflanze 748.
Bünz (R.), siehe: Gutbier (R.).
Bürgi (E.), Tetramethylarsoniumjodid u. seine pharmakologische Wrkg. 152.
Bütschli (O.), Einw. von konz. KOH- u. K_2CO_3-Lsg. auf $CaCO_3$; Doppelsalze v. K_2CO_3 u. $CaCO_3$ 1138. — Skelettsubstanz der Acantharia 1139.
Büttner (G.), siehe: Juckenack (A.).
Bugge (G.), siehe: Henrich (F.). — siehe: Hofmann (K. A.).
Buglia (G.) u. Simon (J.), Physikalisch-chem. Variationen des Serums 1441.
Buisson (A.), Best. des NH_3 im W. 1456. 1704.
Bujard, siehe: Schury.
Bull (H.), Trennung der Fettsäuren des Dorschleberöles 54.
Burger (A.), Verh. des Cr gegen H_2SO_4 393. — Cersesquioxyd 1614.
Burger (A.) u. Neufeld (M. W.), Gasentwicklungsapp. 521.
Burke (W. E.), siehe: Young (S. W.).
Burr (A.), Fettbest. in unverd. Rahm nach der Acid-Rahm-Methode 72. — Durch Pergamentpapier hervorgerufener Geschmacksfehler der Butter 1447. — Fettbest. in Rahm 1462.
Burrows (G. H.), Entwicklung v. O aus Na_2O_2 1092.
Burrows (H.) u. Keane (Ch. A.), Kondens. von Diäthylmalonamid mit Aldehyden 1270.
Busch (H.) u. Goldenthal (K.), Ungesätt. Aldehyd aus Formisobutyracetaldol; Kondens. des Formisobutyracetaldols m. Formaldehyd 707.
Busch (M.), Brandt (H.) u. Blume (G.), Synthesen in der Triazolreihe 480.
Busch (M.) u. Meussdörffer (E.), Einw. von Mono- u. Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine 1035. — Innere Anhydride v. Thiosemicarbazidessigsäuren 1190.
Busse (F.), siehe: Bülow (C.).
Busz (K.), Apatit u. Milarit v. Gletsch 368.
Butler (Th. H.), Umsetzung des Benzoylnitrats mit Aminen 105.
Buttenberg (P.), Himbeersäfte u.- sirupe 982. — Unters. des Himbeersaftes und Himbeersirups 1518.
Butterfield (W. J. A.), Chemistry of Gas Manufacture [1296].
Buttin (L.), Offizinelle Fluidextrakte 581.

Cahen (E.), siehe: Morgan (G. T.).
Calabrese (G. E.), Düngewert des Schlammes von Hanfrösten 656.
Caldvèri (S.), s.: Sante de Grazia (S.).
Caldwell (K. S.), siehe: Hantzsch (A.).
Caldwell (R. J.), Einfluß von Salzen u. Nichtelektrolyten auf die sukroklastische Wrkg. von Säuren 5.
Caldwell (W.) u. Werner (E. A.), Einwrkg. von Hitze auf p-Jodacetophenondichlorid, p-Jodacetaniliddichlorid und

die Dichloride des o-, m- und p-Jodtoluols 1197.
Calvi (G.) und Malacarne (M.), Toxikolog. Nachweis von HCN 676.
Cambi (L.), B. der Doppelsalze in Lösungsmitteln 1581. — siehe: Padoa (M.).
Cameron (F. K.) u. Patten (H. E.), Entfernung von Schwarzalkali durch Auslaugen 187.
Cameron (F. R.), siehe: Bell (J. M.).
Camiola (G.), siehe: Sante de Grazia (S.).
Campbell (E. De M.), Luftbad mit Heizplatte 1765.
Campbell (F. H.), Einfluß der Chloralkalilsgg. auf Doppelsilicate des Ca u. Al 213.
Campbell (N. R.), siehe: Wood (A.).
Canaval (R.), Magnesitvork. 1639.
Canfield (F. A.), Mineralog. Notizen 840.
Cantoni (H.) u. Rosenstein (M.), Volumetr. Best. des Cu. Jodkaliumethode 508.
Cari-Mantrand (M.), Extraktion des roten Weinfarbstoffs. Verwendung des Önocyanins zur Wiederherst. der Farbe der chaptalisierten Weine 185.
Carl (H.), siehe: Fischer (Emil).
Carles (P.), Best. des Fluors in Mineralwässern 753. 990. 1349. — Fluor in Molluskenschalen 1141. — Kaliumditartrat als Normalmaß 1705.
Carletti (O.), Kriterium der Reinheit von Mannit 704.
Carlinfanti (E.) und Pierandrei (G.), Milchanalyse 1357.
Carlson (A. J.), Einw. von Stoffen auf das Herz, besond. von Limulus 491. — Wrkg. v. Chloralhydrat auf d Herz 491.
Carlson (C. E.), Verh. organ. und anorgan. Arsenverbb. Reagenzien gegenüber; Nachweis u. Best. im Harn 191.
Carlson (F.) u. Carlson (O.), Darst. von Kalkstickstoff 429.
Caron u. Raquet, Dichotomischer Gang zur Trennung von Ba, Sr u. Ca 507.
Carpenter (H. C. H.), Hadfield (R. A.) u. Longmuir (P.), Iron-Nickel-Manganesecarbon Alloys [1654].
Carr (F. H.), siehe: Barger (G.).
Carrasco (O.), Absorptionsapparate für die Elementaranalyse 1454.
Carrasco (O.) u. Padoa (M.), B. u. Zers. des Indolkerns durch katalyt. Einw. von Ni 848. — Darst. von N-Methylindol 571.
Carrasco (O.) u. Plancher (G.), Best. des C u. H in organ. Substanzen durch Glühen mit Elektrizität 299.
Carré (P.), Alkal. Reduktion des p- und m-Nitrobenzophenons 726. — Indazylderivv. aus o-Hydrazobenzoesäure 738.
Carroll (Ch. G.), Ionengeschwindigkeit und -hydratation 386.
Carson (C. M.), siehe: Smith (A.).
Carter (E.), Energie der Röntgenstrahlen und der erzeugenden Kathodenstrahlen 926.
Carughi (A.), siehe: Padoa (M.).
Carulla (F. J. R.), Normal-NH_3-Lsgg. 1284.
Casares (J.), Radioaktivität d. Aachener Thermalquellen 294.
Casella (L.) & Co., Darst. von Aminoarylderivaten der 5-Oxy-1,2-naphthotriazin-7-sulfosäure 436*. — o-Oxyazofarbstoffe 597*. — Gelbe Sulfinfarbstoffe 1371*. — Leicht ätzbares Naphthylaminbordeaux 1516*.
Caspar (Ch. H.) u. Fitzgerald (J. P.), Maischverf. 1515*.
Cassuto (L.) und Occhialini (A.), Explosionspotentiale bei hohen Drucken. Pachensches Gesetz 607.
Castorina (G. T.), Radioaktivität der Gesteine des Ätna 987.
Castoro (N.), Vork. von NH_3 in Keimpflanzen; seine B. bei der Autolyse 977.
Catel (J.), siehe: Guyot (A.).
Caudwell (B.), siehe: Young (G.).
Cave-Browne-Cave (H. W.), Plastischmachen von Celluloid 917*.
Cederberg (H.), siehe: Tschirch (A.).
Celrus (A. C.) u. Scheller (E.), Arzneiwissenschaft [79].
Cerbelaud u. Morand, Wucherungen in der Leducschen Fl. 685.
Cerza (U.), siehe: Sante de Grazia (S.).
Chublay (E.), Umwandlung des Zimtalkohols in Phenylpropylen und Phenylpropylalkohol durch Metallammoniumverbb. 410. — Best. der Halogene in organischen Verbb. mit Metallammoniumverbb. 990.
Chabrié (C.) u. Levallois (F.), Bei Einw. von Ätzkali auf Tantalit auftretende Gase 60.
Chaine (F.), Bleiglanzentschweflung 852.
Chamberlain (J. S.), Weizenproteine 177.
Chandler (S. E.), s. Freemann (W. G.).
Chapman (A. C.) u. Law (H. D.) Nachweis geringer Mengen Arsenik 667.
Chapman (D. L.), Theorie der Valenz 885.
Charabot (E.), Riechstoffe 1803.
Charabot (E.) u. Laloue (G.), B. und Verteilung des äth. Öles in einer perennierenden Pflanze 905. 1341. 1803.
Charitschkow (K.), Künstliche Naphtha 294. — Polymerisation in der künstlichen Naphtha 294. — Analyse des Wassers aus den Bohrlöchern des Grosny-Bezirkes 295. — Anorgan. N in der Naphtha 1218. — Substituierte Mercur-

ammoniumverbb. 1780. — Scheidung d. aromatischen KW-stoffe mittels fraktionierter Fällung aus Lsgg. in A. 1788.
Charlton (H. W.), siehe: Schutt (F. T.).
Charrin und Goupil, Entstehung der künstl. Pflanzen 685. — Toxische Prodd. des Organismus 744.
Chautard (J.), Vulkanische Gesteine der Halbinsel des Cap Verde 297.
Chauvenet, siehe: Oechsner de Coninck.
Chavanne (G.), siehe: Simon (L. J.).
Chavassieu und Morel, Farbenrk. der reduzierenden Zucker durch m-Dinitrobenzol in alkal. Lsg. 509.
Chelius (C.), Hypersthengabbro 60.
Chella (S.), siehe: Battelli (A.).
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. von Dialkylmalonaminsäureestern 1232*. — Darst. v. Benzoylalkylaminomethylpentanolen 1649*.
Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger, In verd. Alkalilaugen ll. harzige Prodd. aus Harzölen 77*. — Wasserdichtmachen und Färben von Pflanzenfaserstoffen 913*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Darst. von Chromsäure 433*. — Substantive schwarze Polyazofarbstoffe 1367*. — Herst. von Tonerdehydrat u. Alkalialuminaten 1606*. — Extraktion mit CCl_4 1711.
Chemische Fabrik von Heyden, Darst. von Isoborneol u. Borneol aus Camphen, Pinen oder Mischungen 198. — Darst. von Santalolestern 1469*.
Chemische Fabrik Schlempe, Darst. von Cyanverbb. aus Schlempe 1559*.
Chemische Fabrik Uerdingen, Lienau & Co. u. Naschold (W.), Darst. von Pinenhydrochlorid 1293*.
Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, Darst. von Erdalkalisalzen in kolloidaler u. gelatinöser Form 1469*.
Chesneau (G.), Principes théoretiques des méthodes d'Analyse minérale [1004].
Chevalier (J.), Pharmakodynam. Wrkg. eines in den Wurzeln der frischen Valeriana enthaltenden Alkaloids 651.
Chiappella (A. R.), Eßbarer Pilz 1598.
Chieffi (G.), siehe: Ulpiani (C.).
Chikashigé (M.), Wismut-Thallium-Legierungen 149.
Chocenský (K.), siehe: Stoklasa (J.).
Christ (G.) & Co., Säulen-Destillierapp., bes. zur Gewinnung von dest. W. 426.
Christensen (A.), Best. des Chinins 1464.
Christensen (H. R.), V. u. Verbreitung des Azotobakter chroococcum in verschiedenen Böden 187.
Christensen (P.), N-freie Extraktstoffe in Ölkuchen 1284.
Chwala (A.), siehe: Friedländer (P.).
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chem. Lichtwrkgg. 91. — Einw. von HCN auf Aldehydammoniak 238. — Redukt. des Nitrobenzols durch aliphat. Alkohole im Licht 408. — α-Amino- u. Iminosäuren 1622.
Ciesielski (K.), Derivv. des p-Xylylcyanids 1793.
Cirkel (F.), Herst. von Roheisen im elektr. Ofen 592.
Ciusa (R.), Thiobenzanilid 28. — Einw. des Lichtes auf Oxime 548.
Ciusa (R.) u. Agostinelli (C.), Additionsprodd. der Derivv. des Trinitrobenzols mit N-haltigen arom. Verbb. 1537.
Claessen (C.), Herst. celluloidartiger Massen 148*. — Nitrierte Gewebe für Filtrierzwecke 1161. — Darst. von schwer gefrierbaren u. ungefrierbaren Nitroglycerinsprengstoffen 1475*.
Clapp (S. H.), siehe: Osborne (T. B.).
Clark (R. H.), Reaktionsgeschwindigkeit in Lsgg. v. $KBrO_3$, KJ u. HCl 934.
Clarke (F. W.), Moissan (H.), Ostwald (W.) u. Thorpe (T. E.), Bericht des Internat. Atomgewichts-Ausschusses 523.
Clarke (L.), Octan 624.
Clarke (R. W. L.) u. Lapworth (A.), Einw. von KCN auf Pulegon 721.
Classen (A.), Handbuch der analyt. Chemie [598].
Claude (G.), siehe: L'Air Liquide, société etc.
Clauss (F.) u. Lewisson (L.), Verhütung der Entstehung explosionsfähiger Gasgemische beim Aufbewahren feuergefährlicher Fll. 440*.
Clausset (A.), Industrielle Gasanalyse 1806.
Clement (J. K.), siehe: Allen (E. T.).
Clemm (A.), Darst. von Chlor unter gleichzeitig. Gewinn. von citratlöslich. Phosphat 437*. — Darst. von Tonerde u. Alkalithiosulfat 1605*.
Clerici (E.), Fll. zur Trennung v. Mineralien 1349.
Closson (O. E.), siehe: Underhill (F. P.).
Clover (A. M.), Terpenöle von Manilaelemi 1793.
Clowes (F.) u. Coleman (J. B.), Elementary practical Chemistry [683].
Coates (J. E.), Leichte Bestandteile der Luft 754. 1454. — s.: Orton (K. J. P.).
Coblentz (V.), siehe: Sadtler (S. P.).
Coblentz (W. W.), Krystall- u. Konstitutionswasser 603. — Selektive Reflexion u. anomale Dispersion 1238.

v. Cochenhausen, Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen 188.
Coffignier (Ch.), Kopale 517.
Coffin (F. B.), siehe: Baxter (G. P.).
Cohen (E.), siehe: Van Deventer (C. M.).
Cohen (E.) u. Van Romburgh (P.), Vorlesungen über anorg. Chemie für Mediziner [143].
Cohn (R.), Hydrolyse des palmitinsauren Na 1401.
Cohnheim (O.), Spaltung des Nahrungseiweißes im Darm 1548.
Coleman (J. B.), siehe: Clowes (F.).
Coleman (W. H.), Darst. des Bleikammerbetriebes 770.
Colley (A.), Anwend. der Methode der elektr. Wellen in Drähten zur Unters. der Dispersion im elektr. Spektrum von Fll.; Mess. elektr. Refraktionskoeff. 1303.
Collin (E.), Mikroskop. Unters. der Mehle u. Nachw. v. Reis im Weizenmehl 134. — Maisbrot 366. — Mikroskop. Brotunters. 1462.
Colman (J.), siehe: Gabriel (S.).
Colomba (L.), Krystallograph. Verh. v. Mineralien 581.
Colombano (A.), siehe: Oddo (G.).
Colson (A.), Chromsulfat mit maskierter S.; Gleichgewicht der Chromlsgg. 936. — Kondensierte Chromisulfate 1021. — Besonderer Zustand der Materie bei einem gel. Chromsalz 1022. — Ionisat. der Chromsulfate 1485.
Comanducci (E.), Rk. der Ameisensäure 910. — Oxydationsindex v. Milch 911.
Comanducci (E.) u. Arena (M.), In Neapel gefallene Asche 988.
Comanducci (E.) u. Pescitelli (L.), Thiochinin u. Thiocinchonin 975. — In Neapel gefallene Asche 988. — Mononitro- u. Aminopropiophenone 1084.
Combes (R.), Rkk. des Lignins und der verholzten Membrane 182. — siehe: Brissemoret (A.).
Consortium für elektrochem. Industrie, siehe: Imbert (G.).
Constanzo (G.) u. Negro (C.), Radioaktivität des Regens 987.
Contaldi (A.), siehe: Abati (G.).
Contardi (A.), siehe: Körner (G.).
Cook (A. N.), m-Tolyläther u. Derivv. 545.
Copaux (H.), Struktur des regulären aktiven chlorsauren Na 1095.
Coppadoro (A.), Elektrolyt. Anwend. v. Wechselströmen 1302.
Coppalle, Lithoponeanalyse 1157.
de Coppet (L. C.), Überschmelzung u. Übersättigung 1236.
Corbin (J. E.) u. Stewart (A. M.), Handbook of Physics and Chemistry [1296].
Cormimbœuf (H.) u. Grosman (L.), Unterscheidung der verschied. pharm. Benzoesäuren 581.
Cornu (F.), Pleochroismus mit basischen Teerfarbstoffen angefärbter Silicate 658. — Pleochroismus durch orientierten Druck am blauen Steinsalz und Sylvin 1145. — Angreifbarkeit der Flächen v. Apophyllitkrystallen durch HCl 1348. — Saure u. alkal. Rk. von Mineralien 1508. — Glimmerzeolithgruppe 1509.
Coste (M.), Elektr. Leitfähigkeit des Se 390.
Cotton (A.), siehe: Weiß (P.).
Couchet (Ch.) u. Némirowsky (G.), Elektrolyse von geschm. $NaNO_3$ 1240.
Couleru (M.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Courant (St.) u. von Kostanecki (St.), o-Oxyfuralacetophenone 264.
Courtot (A.), Einw. der α,α-Dimethyl-β,γ-dibromsäuren auf die Alkalicarbonate 96. — siehe: Blaise (E. E.).
Cousin (H.), Stickstoffhaltige Spaltungsprodd. des Cephalins 1276.
Covelli (E.), Rk. des Chlorals 1461.
Cowie (W. B.) u. Dickson (W.), Nachw. von Pepsin durch die Biuretrk. 1226.
Cowley (R. C.), Phosphorsäure 303.
Cox (A. J.), Chromate v. Hg, Bi u. Pb 527. — Analyse von Kohlen 1598.
Cramer (E.) u. Hecht (H.), Handbuch der Tonwarenindustrie v. B. Kerl [684].
Crampton (C. A.), siehe: Sullivan (A. L.).
Credner (H.), Elemente der Geologie [598].
Creeth (N. A.), siehe: Perkin (W. H.).
Crépieux (P.), siehe: Reverdin (F.).
Criquebeuf (G.), siehe: Duchemin (R.).
Crismer (L.), Best. der D. der absoluten Alkohole mit Hilfe ihrer krit. Lösungstemp. 1068. — Best. der D. des absol. A. u. Anwendung auf die Analyse der Butter 1811.
Crookes (W.) u. Gretschel (H.), Strahlende Materie [1654].
Crosland (P. F.), siehe: Green (A. G.).
Cross (C. F.) u. Bevan (E. L), Cellulosperoxyd 1537.
Crossley (A. W.) u. Renouf (N.), Einw. von alkoh. KOH auf 3-Brom-1,1-dimethylhexahydrobenzol 239. — Trennung der α,α- u. β,β-Dimethyladipinsäure 239. — Einw. von Reduktionsmitteln auf 5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol 1038.
Crossmann (J.), Chemical Engineering [1655].
Cserháti (A.), Wrkg. der Kalidüngung auf die Gerste 1451.
Cuisinier (L.), siehe: Reverdin (F.).
Cumming (A. Ch.), Affinitätskonstanten der Methylderivate von o- u. m-Aminobenzoesäure 410. — s.: Abegg (R.).
Cuniasse (L.), Absinthöl 1289. 1813.

Curry (B. E.), Elektrolyt. Fällung von Bronzen 226.
Curtius (Th.), Darapsky (A.) u. Müller (E.), Pseudodiazoacetamid 23. — 1,2,4,5-Tetrazin 642. — Trisbisdiazomethantetracarbonsäure u. Bisdiazomethan 1026. — 1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure 1263. — Hydrolyse der 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure 1270. — Dihydrotetrazin u. Zers.-Prodd. der 1,3-Ketocarbonsäure-[acylhydrazone] 1802.
Curtius (Th.) u. Thompson (J.), 5-Triazolon u. -derivv. aus Diazofettsäuren 278.
Curtius (Th.) u. Welde (E.), Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids 1263.
v. Czadek (O.), Gewürzmatta 288. — Kaffeesurrogate 982. — Artopan 1468.
Czerkis (M.), Cannabinol 1274.

Dakin (H. D.), Glyoxylsäurerk. für Tryptophan, Indol u. Skatol 910. — Oxydationsform aliphat. Substanzen im tier. Organismus 1804.
Dakin (H. D.) u. Ransom (C. C.), Behandlung von Diabetes mellitus mit Secretin 1063.
Dale (H. H.), siehe: Barger (G.).
Dalén (G.), Flecke im Papier 912.
Dalmer (K.), Konstit. der Biotite 752.
Dalton (J. P.), Veränderung der spez. Wärme mit der Temp. u. Dichte 1378. — Spez. Wärme von gesätt. Dämpfen 1379.
Dannert (F.), Darst. v. Metallegier. 815*.
D'Ans (J.), Calciumammoniumsulfate 611. — B. von Estrichgips im Kolonnenapp. einer Ammoniaksodafabrik 1160.
Darapsky (A.), Salze d. Stickstoffwasserstoffsäure als Explosivstoffe 1001. — siehe: Curtius (Th.).
Darmstädter (F.), Elektrolyt. Darst. v. Hydrazokörpern 1649*.
Darzens (G.), Katalyt. Hydierung der ungesättigten Ester 1181.
Davidson (J.) u. Weber (G.), Best. des freien u. kohlensauren Alkalis in der Seife 1358.
Davidson (J. G.), Ionisierung von Gasen u. Salzdämpfen; Wrkg. glühender Elektroden 1010.
Davis (O. Ch. M.), Einw. von Stickstoffsulfid auf Metallchloride 223.
Davoll (D. L.), Analyse von Zuckerrüben 133.
Dawe (K.), siehe: Werner (A.).
Dawson (H. M.), Ammoniakal. Cu-Lsgg. 325. 619.
Dechert (E.), Gemeinschaftl. Äschern v. Blei u. Zinn 1606*.
Decker (H.), siehe: Kaufmann (A.).
Deckert (H.), siehe: Thiele (H.).
Dedekind (A.), Purpurkunde [598].
Deeley (R. M.), siehe: Archbutt (L.).
Deetjen (H.), siehe: Abderhalden (E.).
De Filippi (F.), Trimethylamin als Stoffwechselprod.; Best. im Harn u. Kot 195.
Dégoul, Analyse der mit Öl gekochten Farben u. der Gemälde 425.
Dehn (F. B.) u. Thorpe (J. F.), Phenylbernsteinsäureanhydrid 720.
Dehnicke, siehe: Schönfeld (F.).
Dehnst (J.), Geruchsverbesserung der Destillate von Rohpetroleum 1472*.
Dekker (J.), Konstitut. des Tannins 86. — Kakao u. Schokolade 1809.
Dekker (N. H. M.), Elektrolyt. Reduktion der S-, As- oder Sb-haltigen Metallerze durch nascierenden H auf der durch Erz bedeckten Kathode 316*.
Delacre (M.), Reaktionscyclen zur Best. der Isomerisationen 455. — Acetat des Pinakolinalkohols 456.
Delage (Y.), Förderer der experimentellen Parthenogenese 359.
Delbrück (M.), Giftwrkg. von Getreide auf untergärige Bierhefe 1444. — Reizverss. mit Hefe 1445.
Delépine (M.), siehe: Matignon (C.).
Delezenne (C.), Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze 979. — Einfl. der Wandungen auf die Aktivierung des Pankreassaftes durch Ca-Salze 1059.
Delluc (G.), siehe: Roman (T.).
Delpiano (A.), siehe: Piccinini (G.).
Demenitroux (M.), siehe: Urbain (G.).
Demierre (H.), siehe: Dutoit (P.).
Demjanow (N.), n-Butylennitrosit und n-Butylendiamin 628.
Demole (E.), Latentes photograph. Bild 1169.
Demolis (L.), Elektrolyse der Alkalichloride. Leitfähigkeiten, Dichten und spez. Wärmen der Lsgg. von NaCl u. NaOH 447.
Denis (W.), Diffusion der Salze des Blutes in Lsgg. von Nichtelektrolyten; unmittelbare Erregung des Herzrhythmus 486.
Dennis (L. M.) u. Isham (H.), Stickstoffwasserstoffsäure 789. 930. 1014.
Dennstedt (M.), Anleit. zur vereinfachten Elementaranalyse [79].
Dennstedt (M.) u. Hassler (F.), Schwefelbest. im Pyrit 990.
Densch, Einfl. der Bodenfeuchtigkeit u. Stickstoffdüngung auf Stärke u. Stickstoffsubstanz der Gerste 1280.
Denstorff (O.), siehe: Hantzsch (A.).
Denzler (W.), siehe: Ullmann (F.).
Deprat, Orthoklasvorkommnis 60.

Derichsweiler (R.), Bandenspektren der Kupferhaloide 618.
Derr (L.), Photography for Students of Physics and Chemistry [1004].
Descamps (L.), Hydrosulfide in d. Zuckerraffinerie u. Brennerei 1292.
Deseniss (M.), siehe: Bülow (C.).
Desparmet (E.), siehe: Meunier (L.).
Deterling (A.), Verhinderung des Ansatzes von festem Kesselstein 440*.
Deussen (E.), Heller (G.) u. Nötzel (O.), Leitfähigkeit wss. Lsgg. von N-Isatinnatrium u. isatinsaurem Na 1427.
Deussen (E.) u. Kessler (H.), Best. des Fluors u. Eisenfluorids 1554.
Deutsche Ferrit-Zementgesellschaft, siehe: Jeroch (W.).
Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Darst. v. Leuchtkörpern für elektr. Glühlampen 1712*.
Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Darst. von Indoxylderivv. aus aromat. Glycinen etc. 519*.
Deutsche Malzfabrik, Alkoholfreies Bier v. normalem Biergeschmack 1515*.
Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Darst. von Monochlorhydrin aus Glycerin 774*.
Dewar (J.) u. Jones (H. O.), Eisencarbonyl; Einw. von Licht u. Wärme auf Eisencarbonyle 1179.
Diamand (B.), Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen harz- und asphaltartiger Körper 77*. — Regelung des Minderdruckes in Destilliergefäßen 431*.
Diamare (V.), Experimentaldiabetes nach Pankreasexstirpation bei Selachiern 359.
Dibdin (W. J.), Verteilung u. Unters. von Kanalwasserrückständen in Kontaktbetten 1813.
Dickson (W.), siehe: Cowie (W. B.).
Diels (O.) und Beccard (E.), Acylierte Allylamine 285.
Diels (O.) u. Meyerheim (G.), Kohlensuboxyd 681.
Diels (O.) u. Stein (H.), Trisbenzoylcyanid 1575.
Diels (O.) u. Stern (M.), Kondens. von Oxalestern mit Dimethylketol 1781. — Diacetylmonoxim u. Spaltung seiner Benzoylverb. 1782.
Dieterichs (E. F.), Treatise of friction, Lubrification, fats and Oils [1655].
Dietz (R.), Das Porzellan [1004].
Dillner (G.), Einfl. von Cu auf die Eigenschaften des Stahls 592.
Dimroth (O.), Diazoaminomethan (Dimethyltriazen) 89.
Dimroth (O.) u. Aickelin (H.), 5-Oxy-1,2,3-triazole 349.
Dimroth (O.) u. Eble (M.), Kohlenoxydspaltung des α-Brom-α-phenylacetessigesters 106.
Dimroth (O.), Frisoni (E.) u. Marshall (J.), Kondensation von Diazobenzolimid mit Ketonen 114.
Dimroth (O.) u. Taub (L.), Aufspaltung des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons zu Derivv. der Oxanilhydroxamsäure 112.
Ditmar (R.), Kautschukvulkanisation 964. — Zeitschrift f. Chemie u. Industrie der Kolloide [920].
Ditthorn (F.) u. Gildemeister (E.), Anreicherungsmethode für den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser bei der Fällung mit Eisenoxychlorid 425.
Divers (E.), Konstitution des Silbernitrits 1097.
Dixon (A. E.) u. Hawthorne (J.), Einw. von Säurechloriden auf Thioharnstoffe 1109.
Dmitrenko (L. F.), Methylenblaurk. 58.
Dobrosserdow (D.), App. zur jodometr. Chlorbest. 1219. — Schmelzpunktsbest. 1378. — Hydrat des bromsauren Al 1723.
Doby (G.), Best. des Handelsformaldehyds; seine Anwend. als Beizmittel für Saatgut 1153.
Docters Van Leeuwen (J.), Extraktionsapp. 1298.
Doebert (A.), Wachstum von Typhus u. Colireinkulturen auf Malachitgrünnährböden 498.
Döbner (O.), Ungesättigte Säuren der Sorbinsäurereihe u. ihre Umwandlung in cyclische KW-stoffe 583.
Döbner (O.) u. Schmidt (G.), Ungesätt. Säuren der Sorbinsäurereihe u. ihre Umwandlung in ungesättigte KW-stoffe 534.
Doelter (C.), Unters. der Silicatschmelzen 657.
Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Dest. d. gerösteten Zinkblende; Brennen des Galmeis 1362. — Flugstaub u. Ofenbruch im Bleihüttenbetriebe 1862. — Verh. von PbO bei höheren Temperaturen 1891. — Verh. v. CdO bei höheren Temperaturen 1395. — Flüchtigkeit der Zinkblende 1466. — Zerlegung u. B. von Zinksulfat beim Rösten der Zinkblende 1467.
Doht (R.), siehe: Picha (M.).
Doht (W.), Acetylcellulose 1786.
Dolezalek (F.) u. Finckh (K.), Löslichkeit u. Oxydationspotential von Plumbisulfat u. Plumbioxyd 222.
Dollfus (R.), Einw. der Alkalisilicate auf die lösl. Metallsalze 610.
Dominici (F.), siehe: Bellucci (I.).

Donath (E.) u. Frenzel (K.), Techn. Ausnützung des atmosphär. N [1004].
Donau (J.), siehe: Emich (F.).
Done (E.), siehe: Frankland (P. F.).
Dons (R. K.), Refraktion der Fette und Fettsäuren 1212.
Dony (O.), Elektrochem. Fortschritte 207.
Dorlencourt, siehe: Tiffenau.
Dormaar (J. M. M.), Elektrolyt. Antimonbest. 759.
Dorn (H.), siehe: Michaelis (A.).
Dost (K.), Volumenbest. der ungelösten Abwasserbestandteile 1761. — siehe: Reichle (K.).
Dott (D. B.), Löslichkeit von Salicin 731. — Schmelzpunkt von Cotarnin 741. — Opiumprobe 1859.
Dover (M. V.), siehe: Kohler (E. P.).
Dreaper (W. P.), Chemistry and Physics of Dyeing [519]. [1871].
Drepper (F.), Dispersion der magnet. Rotationspolarisation 1288.
Drews (A.), siehe: Michaelis (A.).
Droit (L. G.), La Nicotine et ses composés aldehydiques [688].
Drucker (K.), Beweglichkeit von Ionen in W. 1092.
Drugman (J.), siehe: Bone (W. A.).
Druschel (W. A.), s.: Browning (P. E.).
Dubois (W. L.), Best. der Salicylsäure in eingemachten Tomaten, Saucen etc. 131. — Walkererdeprobe für Karamel in Weinessig 996. — Verwendung von CS_2 bei der Best. von Salicylsäure im Wein 1708.
Dubrisay, Fabrikation der Zündhölzer 1081.
Dubuisson (A.), Vorrichtung zur Wiederherstellung von zerlegter Butter 918*.
Duchemin (R.), Beschaffenheit der zur Denaturierung verwandten Alkohole 1080.
Duchemin (R.) u. Criquebeuf (G.), Volumetr. Best. gebundener organ. Säuren 1601.
Ducher (J.), siehe: Goris (A.).
Duclaux (J.), Kolloidale Substanzen 1800.
Düll (E.), Eruptivgesteine u. kontaktmetamorphe Sedimente zwischen Glan und Lauter 499.
Dünkelberg (F. W.), Vorrichtung zur Reinigung von W. 440*.
Dufour (A.), Spektren des H 328. — Spectres de l'Hydrogène [598]. — Einw. von H auf Si und SiO_2 867.
Dumanski (A.), Kolloidales Eisenhydroxyd und Harnstoff 1615.
Dumesny (P.) u. Noyer (J.), Industrie chimique des Bois [599].
Dumitriu (V.), Darst. eines als Nährmittel dienenden Kleberprod. 384*.
Duncan (J. B.), Volumetr. Best. des Sb 1073.
Dunstan (A. E.) u. Thole (F. B.), Molekularzustand von Fll. 1568.
Dunstan (A. E.) und Wilson (R. W.), Viscosität flüssiger Mischungen 1009.
Dunstan (W. R.) und Henry (Th. A.), Bildung der HCN in Pflanzen 1056.
Duparc (L.) u. Pearce (F.), Tschernyschewit 1509. — Technique Minéralogique et Pétrographique [1655].
Duré (M.), Einfl. der Futterwürze Enzymol auf die Milchleistung der Kühe 290.
Durieu, Analyse eines Steines aus einer Nasenhöhle (Rinolith) 367.
Durig (A.), Biochem. Versuchsmethodik 1752.
Durrant (R. G.), Ionenwanderung bei Diffusion von Säuren u. Salzen 442.
Dušek (J.), Beschaffenh. d. Rohzucker 75.
Dussere (C.), siehe: Kelhofer (W.).
Dussier (E.), Best. des S im Eisen 989.
Dutilloy (R.), Redos 516.
Dutoit (P.) u. Demierre (H.), Ionenrkk. in Aceton 458.
Duttenhöfer (A.), s.: Kehrmann (F.).
Duttenhofer (B.), Erzeugung v. Leuchtgas 1472*.
Dzierzgowsky (S. K.), Theorie künstlicher biolog. Filter 1290.
Dzierzgowsky (W. S. u. S. K.) und Schumow-Sieber (N. O.), Wrkg. von Nickelsalzen auf den tier. Organismus 361.

Earp (R. A.), Best. des spez. Gew. von Leder 381. — Gerbstoffbest. 1359.
Ebbinghaus (K.), siehe: Beck (K.).
Eberlein, siehe: Schönfeld (O.).
Eble (M.), siehe: Dimroth (O.).
Ebler (E.), Arsengehalt der Maxquelle 1281. 1595.
Eckardt (M.), siehe: Goldschmidt (H.).
Edison (Th. A.), Darst. von Elektroden aus Eisen, bezw. Eisensauerstoffverbb. für Sammler 1471*.
Edner (J.), siehe: Tschirch (A.).
Effront (J.), Wrkg. der Sporen 884.
Egeling (C. G.), Colorimetr. Best. v. Blei in Trinkwasser 1600.
Eggeling (H.), siehe: Meyer (J.).
Ehrenberg (P.), Ammoniakstickstoff in der Natur [1655].
Ehrenpreis (A.), Einw. des Kaliumferrocyanids auf Diazoniumsalze 1789.
Ehrlich (F.), Hefegärung 417. — Fuselölbild. der Hefe 418. — Fuselölbildung u. ihr Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe 1346. 1637.
Ehrström (R.), Gleichgewichtszustände im Stoffwechsel 860.

Eijkman (J. F.), Verh. der Carboxylgruppe bei der Hydrierung 1616.
Einstein (A.), Brownsche Bewegung 1090.
Eisenkolbe (P.), siehe: Köhler (A.).
Eisenlohr (F.), siehe: Sand (J.).
Eisner (F.), siehe: Ruff (O.).
Eissler (B.) u. Pollak (A.), Kondens. d. Äthoxyacetaldehyds m. Acetaldehyd 706.
Ekbom (A.), Einw. v. Reduktionsmitteln auf Cholsäure 402.
Ekecrantz (T.), Kort Lärobok i organisk Kemi [199].
Eldredge (C. G.) und Liddle (L. M.), Frucht von Smilacina racemosa u. bifolia 1750.
Elektrochemische Werke Bitterfeld, Darst. von Formiaten aus festem Ätzkali und CO unter Druck 882*.
Ellenberger, Beeinfl. der Verdauung u. der Ausnutzung der vegetab. Nahrungsmittel durch Enzyme der Pflanzen 859.
Ellinger (A.) u. Flamand (C.), Einw. von Chlf. und KOH auf Skatol 348.
Ellis (H. R.), Kühler 601. — Darst. von $TiCl_4$ aus Rutil 1098. — siehe: Weston (F. E.).
Elschner (C.), V. v. Silicatedelsteinen etc. auf den Hawaiischen Inseln 298.
Elsner (F.), Unters. von Nahrungs- und Genußmitteln etc. [1716].
Elster (J.) und Geitel (H.), Abscheid. radioaktiver Substanzen aus Pb 937. — Radioaktivität des Pb 1724.
Embley (E. H.), Pharmakologie d. Äthylchlorids 368.
Emde (H.), Kresole 748. — Cresolum crudum 1076.
Emich (F.), Hydrolyt. Spaltung v. NaCl 1388.
Emich (F.) u. Donau (J.), Anwend. von Gespinstfasern in der mikrochem. Analyse anorganischer Stoffe 1071.
Emmerling (O.), s.: Abderhalden (E.).
Emmert (B.), Bildung von 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon bei gleichzeit. elektrolyt. Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol 1045.
Endemann (H.), Darst. harzsäureartiger SS. u. Malonsäure aus Abietinsäure u. deren Mutterharzen 1607*.
Engler (C.), Demonstration der Kohlenstaub und Gasexplosionen 1874.
Engler (C.) u. Sieveking (H.), Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente 1219.
Ensrud (G.), Atomenergie der Gase 1168.
Entholt (G.), Nährmittel aus Mehl und Milch 1475*.
Ephraim (J.), Deutsches Patentrecht für Chemiker [199].
Eppinger (H.), Säurevergiftung 55.
Erb jun. (W.), Einfluß von Blutdruckschwankungen auf Konzentration des arteriellen und venösen Blutes 181.
Erban (F.), Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle 382. — Chlor- u. bleichechte Indanthrenfärbungen 1516*.
Erban (F.) u. Mebus (A.), Einfluß der Halogenwasserstoff- u. -sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung 1161.
Erber (J.), siehe: Schultz (G.).
Ercolini (G.), siehe: Magri (G.).
Erdmann (E.), Darst. einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure 1649*.
Erdmann (H.), Atomgewichte 608. — Acetylen als Fällungsreagens 1073.
Erdmann (H.) u. Makowka (O.), Best. u. Scheidung des Kupfers durch Fällung der Cuprosalze mit Acetylen 1074. — Best. des Pd mit Acetylen 1075.
Eremie-Popa (D.), s.: Beckmann (E.).
Erlandsen (A.), Lecithinart. Substanzen des Myocardiums u. der quergestreiften Muskeln 1141.
Erlenmeyer jun. (E.), Barkow (C.) u. Herz (O.), Isomere Zimtsäuren 962.
Ernest (A.), siehe: Stoklasa (J.).
Ernö (L.), Benzinfabrikation 1468.
d'Errico (G.), siehe: Bottazzi (F.).
Esch (W.), siehe: Heil (A.).
Esposito (M.), Seltene Erden 1662.
Étard (A.), La Biochimie et les Chlorophylles [1871].
Etchegorry (P.), Best. des Tannins im Quebrachoholz und Extrakten 590.
Eucken (A.), Stationärer Zustand zwisch. polarisierten Wasserstoffelektroden 1767.
Euler (A. u. H.), Fermentrkk. im Preßsaft fettreicher Keimlinge 1889.
Euler (H.), Fermentative Spaltung von Dipeptiden 1819. — Pseudosäuren 1572.
Eury (J.), Festgemachte Milch 982.
Eve (A. S.), Aktivität von Ra u. Th, gemessen durch ihre γ-Aktivität 616. — Ionisation der Atmosphäre über dem Ozean 754. — Absorption der γ-Strahlen von radioaktiven Stoffen 1176. — Verhältnis der Aktivitäten v. Ra u. Th 1176.
Evers (R.), Verf. und Anlage zum Denitrieren 1557*.
Ewald (W.), Physiologie der oxydativen Blutfermente 649.
Ewan (Th.), Fabrikat. v. Bromcyan 591.
Ewell (A. W.), Leitfähigk. der Luft in einem starken elektr. Felde; Siemensscher Ozonerzeuger 390.
Exner (F.), Spektralanalyse 989.
Eyer (Ph.), Best. des HCl-Gehaltes in Eisenbeizen 190.
Eykman (P. H.) u. Trivelli (A. P. H.), Lichtwrkg. auf photograph. Platten 1090.

Faber (P.), Colorimetr. Best. des Ti 1158.
Fabinyi (R.) u. Széki (T.), Einw. von HNO_3 u. HNO_2 auf Asaronsäure 86.
Fabre (C.), Traité pratique de Photographie stéreoscopique [599].
Fahrion (W.), Autoxydation des Kolophoniums 1126. — Fettanalyse 1757.
Falcke (V.), siehe: Schenck (R.).
Falta (W.), Grote (F.) u. Staehelin (R.), Kraft- und Stoffwechsel und zeitl. Ablauf der Zerss. bei verschiedener Ernährung beim Hund 1552.
Fandre (A.), siehe: Klobb (T.).
Fanto (R.) u. Stritar (M. J.), Theorie des Verseifungsprozesses 1488.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure u. Brassidinsäure 434*. — Substantive Disazofarbstoffe 596*. — Violetter Säurefarbstoff der Anthracenreihe 597*. — Grüner Säurefarbstoff d. Anthracenreihe 597*. 1868*. — Darst. v. geruchl., geschmacklosen u. haltbaren Jodpräparaten 773*. — Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren 774*. — Grüner Küpenfarbstoff 774*. — Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 775*. — Darst. von 1,2,5-Trioxyanthrachinon oder dessen 8-Sulfosäure 775*. — Gefärbte Kondensationsprodd. der Naphthalinreihe 776*. — Entw. v. gasförm. Formaldehyd aus polymerisiertem 1164*. — Azofarbstoffe 1367*. — o-Oxyazofarbstoffe aus 1,5-Aminonaphthol 1368*. — Filtertücher 1467. — Darst. v. Monoacetyltriaminobasen der Benzolreihe 1607*. — Ersatz der Sulfogruppen durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen 1652*. — Darst. von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren 1653*. — Monoazofarbstoffe 1715*.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Blaue bis grünlichblaue Farbstoffe 777*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Extrahierung der Antikörper in den Immunseris 141*. — Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren 198. — Darst. von Dreifarbenphotographien 438*. — Violette bis violettblaue Schwefelfarbstoffe 779*. — Rötliche bis violettrötliche Schwefelfarbstoffe 779*. — Blaue basische Farbstoffe der Chinolinreihe 779*. — Formaldehydsulfoxylate 855*. — Drucken von Indanthren u. Flavanthren 914*. — Darst. v. p-Aminobenzoesäurealkaminestern 1863*. 1865*. — Blauer Schwefelfarbstoff 1869*. — Rotvioletter Schwefelfarbstoff 1870*. — Violette Schwefelfarbstoffe 1870*. — Entwässerung von Stoffen 1476*. — Weiß- u. Buntätzen auf Färbungen v. unl. β-Naphtholazofarbstoffen 1516*. — Trennung u. Entwässerung von Stoffen mit Hilfe der Elektrosmose 1517*. — Darst. v. o-Oxymonoazofarbstoffen 1713*. — Bordeauxrote Schwefelfarbstoffe 1715*. — Rote bis violette Schwefelfarbstoffe 1716*.
Farmer (R. C.), siehe: Silberrad (O.).
Farnsteiner (K.), Best. des wahren Alkalitätswertes der Aschen 1855.
Farr (E. H.) u. Wright (R.), Best. von Morphin in Opium u. Opiumtinktur 1080.
Faust (E. S.), Ophiotoxin der Brillenschlange 880.
Faust (O.), Vorgänge an der Fe-Elektrode im Jungner-Edison-Akkumulator 1767.
Fauvel (P.), Wrkg. des Natriumsalicylats auf die Harnsäureausscheid. 1761.
Faworski (A.), Diäthylenäther; Umwandl. des Äthylenglykols in Acetaldehyd 15.
Fawsitt (Ch. E.), Bez. des Lösungsdruckes zum Oberflächenzustand bei Metallen 524.
Feder (E.), Quecksilberlsg. als Reagens auf Aldehyde, bes. Formaldehyd 1855.
von Fedorow (E.), Erprobung des Limitgesetzes an Mursinskit 1146. — Polymorphe Modifikationen des Jods 1171. — Nephelinlager 1217.
Feigensohn (M.), Turmfüllungen 998.
Feigl (J.), Physiolog. Verh. des Periplocins 578.
von Feilitzen (H.), Verh. des Stickstoffkalks bei der Lagerung 1466.
Feise (M.), siehe: Borsche (W.).
Feist (F.), Gebromte γ-Pyrone und ihre Hydroperbromide 49.
Feld (W.), Waschen u. Reinigen v. Gasen u. Dämpfen, besonders v. Destillations- und Verbrennungsgasen, welche CO_2, HCN und H_2S etc. enthalten 78*. — Gewinnung von NH_4NO_3 432*. — Gewinnung von Cyan aus Gasen 859*.
Fels (A.), siehe: Borsche (W.).
Fenton (H. J. H.), Notes on qualitative Analysis, concise and explanatory [143].
Ferchland (P.), Elektrolyt. Chlor 822.
Ferchland (P.) u. Rehländer (P.), Elektrochem. Reichspatente [144].
Fernau (A.), Sklererythrinrk. in Extrakten von Fungus secalis 1273. — Analyse von Natrium arsenicosum 1450.
Fernbach (A.), siehe: Wolff (J.).
Ferro-Phosphat-Gesellschaft E. Schramm & Co., Phosphoreisenpräparate 1478*.
Fersmann (A.), Krystallform u. physi-

kal. Eigenschaften von Phenylmethylmenthylimidoxanthid 1205.
Féry (C.) u. Millochau (G.), Wärmestrahlung der Sonne 84.
Fetzer (K.), siehe: Wedekind (E.).
Fichter (F.) u. Boehringer (R.), Chindolin 117.
Fickendey (E.) u. Tollens (B.), Schutzwrkg. von Kolloiden auf Tonsuspensionen und Tonböden 288.
Fiederer (M.), siehe: Weinland (R. F.).
Fileti (M.), Tavole di Analisi chimica qualitativa [1296].
Filippi (E.), Katalyse des H_2O_2 in Ggw. von Blutarten 905.
de Filippi (F.), siehe: De Filippi (F.).
Fincke (H.), Geh. des Pfeffers u. Kakaos an Cellulose, Lignin u. Cutin 1141.
Finckh (K.), siehe: Dolezalek (F.).
Findlay (A.), Practical Physical Chemistry [683].
Findlay (A.) u. Siebert (G.), Einführung in die Phasenlehre [920].
Finger (H.), Derivv. des Cyanurs 1080.
Fireman (P.), Darst. v. schwarzem Eisenoxyduloxyd 1764*.
Fischer (Alfred), H- und OH-Ionen als Keimungsreize 1686.
Fischer (Arthur), Elektroanalyse mit Anwend. intensiv bewegter Elektrolyte 585. — Elektroanalyse der Metalle 585.
Fischer (August), Zersetzlichkeit der H_2O_2-Lsgg. 1067.
Fischer (Emil), Löslichkeit des β-naphthalinsulfosauren Na in W. u. HCl 258. — β-Quecksilberdipropionsäure 798. — Bezeichnung von optischen Antipoden durch d u. l 799. — Chemie der Proteine u. Biologie 827. — Waldensche Umkehrung 876. — V. von l-Serin in der Seide 1699. — Synthese von Polypeptiden 1785.
Fischer (Emil) u. Abderhalden (E.), Verh. v. Polypeptiden gegen Pankreassaft 1534.
Fischer (Emil) u. Blumenthal (H.), α-Amino-γ-oxybuttersäure 718.
Fischer (Emil) u. Carl (H.), Zerlegung der α-Bromisocapronsäure und der α-Bromhydrozimtsäure in die optisch-aktiven Komponenten 97.
Fischer (Emil) u. Jacobs (W. A.), Optisch-aktive Formen des Serins, Isoserins u. der Diaminopropionsäure 1318.
Fischer (Emil) u. Raske (K.), Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine 120. 900. — Gegenseit. Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure u. Asparaginsäure 1315.
Fischer (Emil) u. Schulze (A.), Derivv. des d-Alanins 1106.
Fischer (Ernst), Best. des A. im Wein 767.
Fischer (Franz), Darst. von Argon aus Luft mit CaC_2 1240.
Fischer (Franz), Brähmer (F.) u. Marx (H.), Rkk. bei hoher Temp. 445.
Fischer (Franz) u. Marx (H.), Therm. Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, NO u. H_2O_2 85. 689. 1170.
Fischer (Franz) u. Massenez (K.), Darst. von Ozon durch Elektrolyse 607. 865.
Fischer (H.), siehe: Zinke (Th.).
Fischer (H. W.), Auerstrumpf [688].
Fischer (O.), Tautomerie bei Benzimidazolen 1052.
Fischer (O.) u. Arntz (K.), Einw. von Hydroxylamin auf Isorosindon u. Thiorosindon; B. von Naphthosafranol aus Isorosindon 120.
Fittig (R.), Müller (A.), v. Panayeff (J.), Peters (W.) u. Lentz (F.), Dilactone 1618.
Fitzgerald (J. P.), siehe: Caspar (C. H.).
Flamand (C.), siehe: Ellinger (A.).
Flaschner (O.), Elektroredukt. des Hydroxylamins u. der HNO_2 1527.
Fleckseder (R.), Hydrops u. Glucosurie bei Uranvergiftung 184.
Fleig (C.), Ameisensäure u. Formiate im Organismus 980.
Fleischer (J.), Regenerierung von Abfallschwefelsäure 1558*.
Fleischmann (F.), siehe: Haber (F.).
Fleischmann (F. N. A.), Kondens. des Triacetsäurelactons mit Acetessigester u. β-Aminocrotonsäureester 1204.
Fleischmann (P.) u. Michaelis (L.), Präcipitinrk. 1341.
Fletcher (W. M.) u. Hopkins (F. G.), Milchsäure im Amphibienmuskel 1442.
Fleury (E.), Précis d'Hydrologie [599].
Florence, Best. der Chinarinden 130.
Flügge (A.), Reines Eisencarbonat 916*.
Flury (F.), Pharmaz. Chemie 1806. — siehe: Gutbier (A.).
Foà (C.), Elektrometr. Messung der Rk. organischer Fll. 414.
Foerster (F.), Metallbest. durch Elektrolyse 62. 989.
Foerster (F.) u. Blankenberg (F.), Cuprosulfat 618.
Foerster (F.) u. Jacoby (H.), B. von Kalkstickstoff 1884.
Fogy (D.), Serpentin, Meerschaum u. Gymnit 292.
Foix, Strahlung von Glühstrümpfen 1557.
Fokin (S.), Rolle der Metallhydride bei Reduktionsrkk.; Zus. einiger Fette u. Trane 152. 324. — Fermentative Spaltung der Fette 312.
Folin (O.), Auftreten u. B. von Alkylharnstoffen u. Alkylaminen 1803. —

- Redukt. von $BaSO_4$ bei der gravimetr. Best. 1807.
Fonces-Diacon (H.), Darst. v. H_2S 1012.
Foote (H. W.), Caesiumbleibromide 987.
Foote (H. W.) u. Levy (L. H.), Doppel-Ammoniumbleichloride 937.
Forbes (G. S.), siehe: Richards (Th. W.).
de Forcrand, Wrkg. der Alkali- u. Erdalkalimetalle auf eine Wassermolekel 146. — Gips 448.
Ford (W. E.), Beryllkrystalle 1145.
Ford (W. W.), siehe: Abel (J. J.).
Formánek (J.), Neublau B u. G 975.
Fornet (W.), Baktericidie der Galle 829.
Forschbach (J.) u. Weber (S.), Dimethylaminoparaxanthin; diuretische Wrkg. u. Abbau im Organismus 838.
Fosse (R.), Xanthon u. Xanthydrol 279. — Ersatz der OH-Gruppe von Carbinolen durch $CH_2 \cdot COOH$ 478. — Einw. des p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrols auf Methylenderivv. 1696.
Fosse (R.), Baillon u. Robyn, Rkk. von Hydrolen 116.
Foster (G. W. A.), siehe: Haber (F.).
Foster (M. L.), siehe: Herter (C. A.).
Foster (N. B.), Behandlung von Diabetes mit Secretin 1068.
Fouard (E.), Kolloidale Eigenschaften der Stärke 1029.
Fourneau (E.), Atoxyl 1806.
Fournier (A.), Nachw. des Au in goldführenden Sanden 1287.
Fournier (H.), Umwandl. der prim. gesättigten Alkohole in einbas. SS. 1179.
Fournier-d'Albe (E. E.), Elektronentheorie u. Elektrolyse 687.
Frabot (C.), siehe: Jean (J.).
Fraenkel (A.), Elektrolyt. O 381. — Anorgan. Präparate 1011.
Fränkel (S.), Chondroitinschwefelsäure 1589. — Deskriptive Biochemie [1655].
Fränkel (W.), siehe: Bredig (G.).
Franceschini (F.), Absorption d. Salicylsäure bei äußerl. Gebrauch v. Salicylpräparaten 1068.
Francis (F.), Benzoylnitrat, ein Nitrierungsmittel 104.
Franck (J.) u. Pohl (R.), Ionenbeweglichkeit in kleinen Gasmengen 1525.
François (M.), Trennung von NH_3 und Monomethylamin 1511.
Frank (A.), Borsäuregewinnung 851.
Frank (P.), siehe: Rosenheim (A.).
Frank-Kamenetzky (A.), Anwend. des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe 1148.
Franke (A.), Einw. von Brom auf polymere Aldehyde 1400.
Franke (A.), Kohn (M.), Thiel (E.) u. Zwiauer (K.), β-Glykole aus Aldolen u. Organomagnesiumverbb. 627.
Franke (E.), Kaffee, Kaffeekonserven u. -surrogate [199]. — siehe: Wegscheider (R.).
Frankland (P. F.), Verwert. des atmosphär. N 1291.
Frankland (P. F.) u. Done (E.), Einfl. von Substituenten auf die opt. Aktivität des Äpfelsäureamids 710.
Frankland (P. F.) u. Silvester (H.), Bakteriolog. Reinigung von Abwässern, die viel Gasabfallwässer enthalt. 1814.
Frankland (P. F.) u. Twiss (D. F.), Einfluß von Substituenten auf die opt. Aktivität des Tartramids 711.
Franklin (E. C.), Quecksilberstickstoffverbb. 700.
Franzén (F. Z.), siehe: Silfverling (A.).
Franzen (H.), Benzyliden-o-aminophenylhydrazin 1032.
Fraps (G. S.), Fettextraktionsapp. 1086.
Frazer (J. C. W.), siehe: Morse (H. N.).
Fredenhagen (C.), Temperaturstrahlung des Joddampfes 1239.
Freeman (W. G.) u. Chandeer (S. E.), The Worlds Commercial Products [144].
Freer (P. C.), siehe: Bacon (R. F.).
Frenkel-Heiden, Cerebrospinalfl. 857.
Frenzel (K.), siehe: Donath (E.).
Frese (H.), siehe: Schneidewind (W.).
Fresenius (F.), Unters. der Teigwaren auf Farbzusatz 844.
v. Freudenreich (E.) u. Jensen (O.), Im Schabzieger stattfindende Buttersäuregärung 868. — Propionsäuregärung im Emmentalerkäse 421.
Freund (E.), Ort des beginnenden Eiweißabbaues im Organismus 1591.
Freund (E.) u. Toepfer (G.), Abbau des Nahrungseiweißes in der Leber 55.
Freund (M.), Narcein 639. — Darst. v. Derivaten des Thebains 1232*.
Freund (M.) u. Wirsing (A.), p-Dimethylaminoindigo 638.
Freundler (P.), Chlorierung des Paraldehyds; Butyrchloral 152. — o-substituierte Azosäuren u. ihre Umwandlung in C-Oxyindazylderivate 469. — Äthyläther des α,α-Dichlorisopropylalkohols; Dibromacetaldehyd 1102. — Halogenderivate d. Acetaldehyds 1180. — Halogenderivate des Acetaldehyds; Butyrchloral 1568. — Umwandlung der o-carboxylierten Azokörper in Oxyindazole 1574. — Azosäuren 1574.
Freundler (P.) und de Laborderie, Benzolazo-o-benzaldehyd u. Oxyphenylindazol 1575.
Freundler (P.) u. Ledru, Bromierung des Paraldehyds. Bromacetal 1180.

Freundlich (H.), Adsorption in Legg. 441.
Frey (E.), siehe: Kionka (H.).
Frey (O.), Columbin 1424.
Freyer (F.), Chemie u. chem. Warenkunde für Zollbeamte [144].
Fribourg (Ch.), Golden Sirup 495. — Einfl. des Invertzuckers auf das Saccharometer 512. — Analysen v. Dextrosen u. Lävulosen 516. — Best. v. Metallen; elektrolyt. Analyse v. Legierungen 757. — siehe: Pellet (H.).
Fried (W.), Das dem Äthoxyacetaldehyd entsprechende Aldol 797.
Friedel (G.), Flüssige Krystalle 1658.
Friedenthal (H.), siehe: Salm (E.).
Friedheim (C.), Trennung von Be u. Al 191. — Gmelin-Krauts Handbuch der anorgan. Chemie [599].
Friedheim (C.) u. Keller (F.), Kobaltimolybdate 898.
Friedheim (C.) u. Nydegger (O.), Best. der H_2SO_4 durch Benzidin 504.
Friedl (A.), siehe: Bentley (W. G.).
Friedlaender (A.), Verf., um Phenol etc. in W. l. zu machen 1650*.
Friedländer (P.), Chwala (A.) und Slubek (Z.), Arylthioglykolsäuren 1790.
Friedländer (P.), Müller (G.), Chwala (A.) u. Laske, Thionaphthenderivate und Thioindigo 1585.
Friedrich (A.), siehe: Beythien (A.); Hempel (H.).
Friedrich (K.), Eisen u. Arsen 1729. — Best. minimaler Mengen von Ag u. Au 1807. — Au-Gehalt von Gebirgsproben u. Solen deutscher Salzlagerstätten 1808.
Friedrich (K.) und Bennigson (F.), Nickel u. Arsen 1780.
Friedrich (K.) u. Leroux (A.), Zink u. Arsen 1729.
Fries (J. A.), Bombencalorimeter 1510.
Frisoni (E.), siehe: Dimroth (O.).
Fritsch (H.), Holzumhüllung für Porzellanreibschalen 817.
Fritsch (J.), Les Huiles et Graisses d'origine animale [599]. — Fabrication des Colles et Gélatines [1871].
Fritsch (R.), siehe: Lippmann (E.).
Fritsche (G.), Darst. von Kunsthefe für die Spiritusserzeugung 918*.
Fritz (J.), siehe: Kauffmann (H.).
Fritzsche (F.) & Co., Darst. von Isoeugenol aus Eugenolalkali 484*.
Frobenius (O.) und Hepp (E.), 1,8-Dioxyanthrachinon 1208.
Fröhlich (E.), N,N'-Dialkylmethylendiarylamine 1080. — siehe: Bischoff (C. A.); Wedekind (E.).
Fröhlich (E.) u. Wedekind (E.), Aktivierung d. n-Butylmethylbenzylphenylammoniums 1789.
Fröhlich (J.), Darst. v. Bleiweiß, Lithopon u. Zinksulfid 857*.
Froehner (A.), Butterfettbest. 376.
Fromherz (K.), Furol und Methylfurol liefernde Bestandteile der Lignocellulose 643. — Best. des Methylfurols 645.
Fromherz (K.) u. Meigen (W.), Oxime des Methylfurols 731.
Fromm (E.) u. Ziersch (P.), Thioderivate der Ketone 20.
Fromme, Gärungssaccharometer 909.
Frommel (C.), Radioaktivität [1655].
Fuchs (C. W. C.), Bestimmen von Mineralien [1655].
Fuchs (K.), Kontinuität der Aggregatzustände u. fl. Krystalle 819. — Wirkungsradius der Molekularkräfte 385. — Van der Waalssche Formel 385.
Füchtbauer (Ch.), Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen u. Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen 606.
Fühner (H.), Thalleiochinreaktion 673.
Fürstenberg (A.), s.: Sprinkmeyer (H.).
v. Fürth (O.), Rkk. des Hämatins 1333.
Fuhrmann (F.), Bakterien d. Flaschenbieres 365.
Fuld (E.), siehe: Blum (L.).
Funk (W.), Trennung des Co von Mn u. Fe durch KNO_2 668; des Zinks von Ni, Co, Fe u. Mn durch H_2S 1077.

Gabel (W.), siehe: Beckmann (E.).
Gabriel (S.), Einw. von Br auf α-Lactylharnstoff etc. 156. — Acetophenon-o-carbonsäure 558.
Gabriel (S.) u. Colman (J.), Tertiäre u. quartäre Basen aus Piperidin 826.
Gaebel (G. O.), Hordenin 52.
Gaidukov (N.), Ultramikroskop. Unters. der Stärkekörner, Zellmembranen und Protoplasten 643.
Gain (G.), Hypovanadinsäurehydrat 898. — Sulfate des vierwert. Vd 620.
Galimard (J.) u. Lacomme (L.), B. von Eiweiß durch einen Mikroorganismus aus definierten Körpern 577.
Gallagher (F. E.), Allotropes Ag 868.
Gallarotti (A.), Ionisation u. Temperatur der Gase 1479.
Gallenkamp (W.), App. zur Erzeugung von Bogenspektren 1561.
Gallo (G.), Analyse von Eisenprodd. mit hohem Chromgehalt 1221. — Volumetr. Best. des Titans 1600.
Gallo (P.), siehe: Abati (G.).
Gans (R.), Reinigung der Zuckersäfte von Kali u. Natron mittels Aluminatsilicate 852. — Verbesserung von Trink- u. Gebrauchswasser durch Aluminat-

silicate oder künstliche Zeolithe 1644. — Reinigung des Trinkwassers von Mn durch Aluminatsilicate 1645.
Garantol-Gesellschaft, Konservieren von Eiern 918*.
Garbarini (G.), Vorbereitung d. Melassen zur Vergärung 516.
Gardner (J. A.), s.: Buckmaster (G. A.).
Garnier (C.), siehe: de Kowalski (J.).
Garnier (L.) u. Robert (H.), Fällung des Hg durch Kermes 1067.
Gartenmeister (R.), Gefährl. Kaliumchlorat 1565.
Gary (M.), Veränderungen an Beton 851. — App. zur Best. der Abbindezeit von Zement 988. — Baumörtel 1466.
Gastine (G.), Anwend. von polarisiertem Licht zum mkr. Nachweis der zus. Stärkekörner v. Reis u. Mais im Weizenmehl 764.
Gattermann (L.), Praxis des organ. Chemikers [1004].
Gaubert (P.), Isomorphe Krystalle der Nitrate von Ba und Pb 214. — Ätzfiguren 470. — Künstl. Färbung von Mineralien 1508.
Gault (H.), Kondens. des Oxalessigesters mit Aldehyden 789. 825. — Pyranreihe 1058. — siehe: Blaise (E. E.).
Gauthier (D.), Oxynitrile $ROCH_2CN$ 400.
Gautier (A.), Entstehung d. Thermalwässer 60. — Anwendung der Regel: Summe von A. + S. auf die Weine von Persien 129. — Tyrosamine 546.
Gautier (A.) u. Moureu (Ch.), Artesisches Wasser von Ostende 1758.
Gautier (M.), siehe: Guye (P. A.).
Gawalowski (A.), Harnanalyse 1642.
Gebhardt, Gasanalysator 1219.
Gebhard (N. L.), App. zur Behandlung einer Fl. beim Kp. mit Gasen 1297.
Gehrcke (E.) und Reichenheim (O.), Anodenstrahlen 687. 1525.
Geibel (W.), Verwendbarkeit grau platinierter Elektroden für die Alkalichloridelektrolyse 83.
Geipert (R.), Kohlenstaub- u. Generatorgasfeuerung 1000.
Geitel (H.), siehe: Elster (J.).
von Geitler (J. R.), Absorption u. Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsche Wellen 1240.
Gelmo (P.), Halogenderivv. des p-Aminodiphenyls und der p'-Amino-p-diphenyloxaminsäure 478.
Gelmo (P.) und Suida (W.), Vorgänge beim Färben animal. Textilfasern 858.
Gentele (J. G.), Lehrbuch der Farbenfabrikation [144].
Genthe (A.), Leinöltrockenprozeß 594.
Genzken (U.), siehe: Strache (H.).
v. Georgievics (G.), Lehrbuch der Farbenchemie [1871].
Gérard (A.), Äthylhexylcarbinol 1898.
Gerber (E.), Sesamölrk. 846.
Gerland (B. W.), Darst. von l. Indigo (Indigodisulfosäure) 1871*.
Gertz (O.), Studier öfver Anthocyan [80].
Gesellschaft der Tentelewschen chem. Fabrik, Darst. von SO_3 nach dem Kontaktverf. 481*.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel, Darst. beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe 1714*.
Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Darst. von O 1470*.
Gianoli (G.), Analyse der beschwerten Seiden 1602.
Giband (J.) und Bang (O.), Darst. von Schwefelzinkfarben 1763*.
Gies (W. J.), siehe: Berg (W. N.).
Gifford (J. W.), Brechungsexponenten von W. u. Seewasser 526.
Gigon (A.), siehe: Abderhalden (E.).
Gildemeister (E.), siehe: Ditthorn (F.).
Gill (A. H.), Best. von Kolophonium in Lacken 513. — Apparate zur Prüfung v. Ölen auf Selbstentzündlichkeit 1284.
Gillièron (E.), siehe: Pelet (L.).
Gillot, Behandl. der Pityriasis versicolor durch Natriumperborat 367.
Gillot (H.) und Grosjean (A.), Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd. 755. 1595. — In Rübenzuckersäften gebildete Ndd. 1595.
Gin (G.), Elektrometallurg. Darst. kohlenstofffreier Metalle oder Metallegierungen 816*. — Mangansilicid 699. — Stahl aus rohem oder teilweise gereinigt. Fe 1712*.
Giran (H.), Präzisionskryoskop 1374.
Girard (A. L.), Les Sucres, le Cacao, le Café, le Thé [199].
de Girard u. de Saporta, Gasometr. Best. der Cu-Salze durch Hydrazinsulfat 1808.
Girke (A.), Reinigung von Abwässern, bes. von Zuckerfabriken 919*.
Girndt, (M.), Leitfaden der bautechn. Chemie [519].
Gisiger (E.), p,p-Dimethylbenzilsäure 36.
Glaser (H.), Innere Reibung zäher und plastisch-fester Körper; Poiseuillesches Gesetz 1563.
Glasser (E.), Nepouit 499. 1847.
Glassmann (B.), Fettsaure Salze und Wertigkeit des Be 707.
Glassner (F.), Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure 1749.
Gleditsch (E.), Derivv. des tertiären Amylbenzols 463.
Glikin (J.), siehe: Meyer (R.)

Glower (W. H.), siehe: Hantzsch (A.); Silberrad (O.).
Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie [599].
Godchot (M.), Octohydroanthracen 1422. — siehe: Jungfleisch (E.).
Godfrin (M.), Extraktionsapp. zur Best. des Wasserlöslichen in Leder 501.
Göckel (H.), Gummistopfen 919*.
Göpner, (C.), Goldgewinnung in Westaustralien [1004].
Goerens (P.), Einführung in die Metallographie [80].
Goesel (J. G.), Minerals and Metals [1004].
Gold (E.), Geschwindigkeit der negativen Ionen in Flammen 1167.
Goldberger, siehe: Jahn (H.).
Goldenthal, (K.), siehe: Busch (H.).
Goldmann (F.), Gärungssaccharometer mit Glycerinindicator 1149.
Goldmann (M.), siehe: Willstätter (R.).
Goldschmidt (H.) und Bakscht (A.), Aminolyse 1191.
Goldschmidt (H.) u. Eckardt (M.), Reduktion v. Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen 80.
Goldschmidt (H.) u. Scholz (V.), Verseifungsgeschwindigkeit von Keto- und Oxysäureestern 876.
Goldschmidt (M.), Darst. v. Formaldehyd u. Ameisensäuremethylester 1648*.
Goldschmidt (Th.), Aluminogenetische Darstellung von Cr u. Mn 815*. — Entzinnen von Weißblechabfällen mittels Cl 815*. — Schwer rostendes Eisenblech 815*.
Goldschmiedt (G.), Pyren 1421.
Goldsobel (A. G.), Darst. von 9,12-Diketostearinsäure 916*.
Goldstein (J.), siehe: Pollak (J.).
Gomolka (F.), siehe: Stock (A.).
Gonnard (F.), Quarz aus bituminösem Kalkstein 840.
Gonnermann (M.), Wrkg. von Enzymen u. Darmbakterien auf Glucoside u. Alkaloide 168.
Gooch (F. A.) und Browning (P. E.), Outlines of qual. chemical analysis [599].
Gooch (F. A.) u. Phelps (M. A.), Trennung des As von Cu als Ammoniummagnesiumarseniat 758.
Goodman (E. H.), Einfluß der Nahrung auf die Ausscheidung von Gallensäuren und Cholesterin durch die Galle 489.
Gordin (H. M.), Krystallin. Substanzen der Xanthoxylum-Rinde 169.
Gordin (H. M.), Best. von Strychnin in Nux vomica 1079.
Goris (A.) u. Ducher (J.), Entstehung des äth. Öles in den Wurzeln von Primula officinalis 1058.
Goris (A.) u. Ronceray (P.), Orseilleflechten 111.
Gorke, siehe: Hantzsch (A.).
Gorter (K.), Baptisia-Glucoside 47.
Gortner (R. A.), siehe: Alway (F. J.).
Goske (A.), Best. der Reichert-Meißlschen u. der Polenskeschen Zahl 1641. — App. zur Best. der Fettsäuren 1703.
Goßner (B.), Isomorphie der Doppelfluoride u. Doppeloxyfluoride zweiwertiger Metalle 2.
Goupil, siehe: Charrin.
Goutal (E.), Best. des Heizwertes von Gasen u. flüchtigen Fll. 1070.
Goyaud (A.), Ermittlung der Chloride in Rotweinen 1073.
Graefe (E.), Mischungen von Paraffin m. hochschmelzenden Stoffen 430. — Einfl. von H-haltigem O bei der Heizwertsbest. 755. 756. 1554. — Braunkohlenteerindustrie 1603. — Valentasche Rk. 1813.
Graepel, siehe: Tjaden.
Graf, siehe: Ruff (O.).
Graham (J. H.), Gelbe Molybdänsäure 795.
Gram (J.), Best. v. mineral. Verunreinigungen in Futtermehlen mittels CCl_4 1350.
Grandeau (L.), Production électrique de l'Acide nitrique avec les éléments de l'air [144].
Grandmougin (E.), Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel 46. — Einw. von Diazoverbb. auf α-Oxynaphthoesäure 46. — Einw. von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze 880. 1117. — Einw. verschiedener Agenzien auf Cellulose 946. — Bindung des S in der Wolle 1604.
Grandmougin (E.) u. Bodmer (E.), Redukt. von Nitroazokörpern mit Natriumhydrosulfit 158. — Kondens. von Gallocyaninen mit Aminoverbb. 1502.
Grandmougin (E.) u. Leemann (H.), Hexanitroazobenzol 543.
Grandmougin (E.) u. Rubinstein (M.), Gechlorte Wolle 139.
Granell, (C.), Tratado elemental de Quimica moderna [199].
Granjon (J. B.) u. Berchet (J. F. J.), Darst. von künstl. Leder 1478*.
Grassberger (R.) u. Schattenfroh (A.), Buttersäuregärung 492.
Grassi (G.), Hydrogenierung des Hexamethylentetramins durch Katalyse 237.
Grassi (U.), Leitvermögen v. Wasser bei Ggw. der Emanation des Ra 1381.
Grau (A.) u. Russ (F.), Luftverbrennung im elektr. Flammenbogen 1171.
Graumann (C. A.), s.: Doeltz (F. O.).
Gray (C. E.), Best. des W. in Butter 1149.
de Grazia (S.), s.: Sante de Grazia.

Green (A. G.), Farbe, Fluorescenz und Konstitution 1121.
Green (A. G.) und Crosland (P. F.), Farbstoffe der Stilbengruppe 257.
Green (W. V.), 1,3,5-Trijod-2-chlorbenzol 682.
Greenisch (H. G.), s.: Self (P. A. W.).
Gréhant (N.), Umwandl. des Eudiometers in einen Grisoumeter. Nachweis und Best. von CH_4 u. CO 422. — Nachw. und Best. des Methans 1510.
Greifenhagen (H.), s.: v. Walther (R.).
Greigh-Smith (R.), Fixierung von N durch knöllchenbildende Bakterien 1638.
Greinacher (H.), Radioaktive Probleme 529.
Grélot (P.), Titration des Gesamtalkalis u. ungebundenen Alkalis in Seifen 1458.
Greshoff (M.), Verbreitung von HCN im Pflanzenreich 125. 572. 573.
Gretschel (H.), s.: Crookes (W.).
Griffin (R. C.), siehe: Baxter (G. P.).
Grignard (V.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Äthylenmonochlorhydrin u. Glycerin-α-monochlorhydrin 1033. — Konstitut. der Amin- u. Ätherorganomagnesiumverbb. 1781.
Grignard (V.) u. Reif (J.), Darst. von Aldol und Crotonaldehyd 1400.
Grimal (E.), Phenyläthylalkohol in dem ätherischen Öl der Nadeln der algerischen Aleppokiefer 1331.
Grimm (C.), siehe: Schloesser (W.).
Grimmer (W.), Verdauung, bes. Eiweißverdauung 182. 1343. — Wrkg. der proteolyt. Enzyme der Nahrungsmittel 1685.
Grimsehl (E.), Zusammendrückbarkeit des W. 1006. — siehe: Poske (F.).
Grindley (H. S.) und Woods (H. S.), Best. v. Kreatinin u. Kreatin in Fleisch und Fleischpräparaten 911.
Gröger (M.), Chromate des Ni 221.
Grognot (L.), Synthet. Harze 1257.
Grosman (L.), s.: Cormimboeuf (H.).
Grosjean (A.), siehe: Gillot (H.).
Grosse (A.), siehe: Löffler (K.).
Grosse-Bohle (H.), siehe: Steuernagel (C.).
Großmann (E.), Metallempfindlichkeit v. Farbstoffen 999.
Grossmann (Herm.), Einwrkg. alkal. Kupferlsgg. auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole u. Oxysäuren 25. — Beleuchtungsquelle für Saccharimeter 61. — Drehungsteigerung u. -umkehrung. Salze v. Typus des Brechweinsteins 460. — Einw. v. Ferro- u. Ferricyankalium auf die ammoniakal. Lsgg. von Metallsalzen 588.
Grossmann (Herm.) und Schück (B.), Additionsrkk. des Dicyandiamids an organ. Salze 26. — Guanidincarbonat, Best. und Verwendung in der Analyse 153.
Grote (F.), siehe: Falta (W.).
Groth (P.), Chem. Krystallographie [599].
Gruber (Th.), Identifizierung d. Bacillus mesentericus ruber 419. — Milchsäureerreger des Molkereigewerbes 1211. — Braunrote Färbung v. Hart- u. Weichkäsen. Bacterium casei fusci 1212.
v. Grueber, Superphosphatfabrik. [1004].
Grübler, Phenolphthalein im Harn 137.
Grün (A.), Ricinolsäure 536.
Grün (A.) u. Schacht (P.), Synthese der Fette: Symmetrische Glyceride 1777.
Grün (A.) u. Theimer (E.), Synthese der Fette: Unsymmetr. Glyceride 1779.
Grünebaum & Scheuer, Platinbrenner 439*.
Gruner (P.), Radioaktive Zers. der Materie 788. 1091. — Zerfall von Radium A, B und C 1248.
Grunert (H.), siehe: Löffler (C.).
Grunmach (L.), Best. der Oberflächenspannung v. fl. O u. N 1092. — Einfl. transversaler Magnetisierung auf die elektr. Leitungsfähigk. der Metalle 1525.
Grunmach (L.) u. Weidert (F.), Einfl. transversaler Magnetisierung auf die elektr. Leitfähigkeit der Metalle 605.
Grzeschik (Th.), Säureheber für Ballons 1373.
Guareschi (I.), Derivv. der δ-Ketonsäuren 332. — Mono- u. Dialkylcyanvinylessigsäuren 458. — siehe: Albertoni (P.).
Guedras (M.), Firnisse 1557.
Gülich (C. J.), App. zur Unters. armer Gase durch Absorption 500.
Guérin (G.), Zink in Alkoholen 1077.
Guerritore (A.), Elementi di Enochimica [1655].
Guertler (W.), Elektr. Leitfähigkeit der Legierungen 326.
Guertler (W.) u. Tammann (G.), Legierungen von Cu u. Ni 620.
Guertler (W. E.), Umwandlung schwer krystallisierbarer Verbb. in krystallisierte 1518*.
Guichard (M.), Redukt. der Molybdänsäure durch Mo; Titrierung der reduzierenden Lsgg. durch Permanganat 228.
Guignard (L.), V. einer HCN-Verb. bei Passifloren 1056.
Guigues (P.), Scammoniaharze 309. — Meßapp. 908.
Guild (E. J.), Morphin 1337.
Guillemard (H.), Best. der Nitrile und Carbylamine 669. 1601. — Beständigkeit der Carbylamine 948. 1787. — Alkylierung der Metallcyanide 1186.

Gulewitsch (W.), Ignotin und Carnosin 418. — B. des Histidins aus Carnosin 829.
Gundelach (E.), Quecksilbergasometer 784.
Guntz (A.), Bas. Lithiumchlorid 1017. — Darst. des Ba 1618.
Gussew (M.), siehe: Bischoff (C. A.).
Gustavson (G.), Bromaluminium 1614.
Gutbier (A.) und Birckenbach (L.), Anleit zur Gewichtsanalyse [920].
Gutbier (A.) u. Bünz (R.), Oxydat. von Bi-Verbb. bei Ggw. von NaOH; Natriummetawismutat 452.
Gutbier (A.) u. Flury (F.), Stellung des Tellurs im period. System 1087.
Gutbier (A.) u. Woernle (M.), Halogenosalze des Pd 224.
Gutbier (A.), Zwicker (H.) u. Weil (H.), Halogenosalze des Rutheniums 870.
Gutmann (A.), Nachw. v. Thiosulfaten in Nahrungsmitteln 1152.
Guttmann (A.), siehe: Herz (W.).
Guttmann (L. F.), Wägegläser 201. — Best. von FF. bei niedrigen Temperaturen 1664.
Guttmann (O.), Handbuch der Sprengtechnik [80]. — Kollodiumwolle 1029.
Gutzeit (E.), Best. der HNO_3 im Boden 302.
Guye (Ph. A.), Elektrochem. Stickstoffbindung 1647. — siehe: Renard (T.).
Guye (Ph. A.) u. Gautier (M.), Opt. Superposition 1660.
Guye (Ph. A.) und Ter-Gazarian (G.), Dichte der HCl; At.-Gew. von Cl 690.
Guyot (A.) u. Catel (J.), o-Dibenzoylbenzol 474. — α,α'-Arylderivv. des Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans 478.
Guyot (J.), Nernstsche Theorie der Fl.-Ketten mit gleichen Endpunkten 1720.
Gyr (J.), Kondens. v. Benzylcyanid-o-carbonsäure mit Aldehyden 1257.

Haagn (E.), Quarzglas Widerstandsthermometer bis 900° 1298.
Haarmann & Reimer, Chem. Fabrik zu Holzminden, Darst. von Riechstoffen aus Pseudojonon 1608*.
Haas (B.), Österreichische Naturweine 654.
Haas (H.), Leitfaden der Geologie [199].
Haas (P.), Tabellen zur Alkohol- u. Extraktbest. in Bier u. Wein [599].
Haastrup, Best. der HNO_3 bei Wasseranalysen 189.
Haber (F.), Einw. v. O auf $MgCl_2$ 449.
Haber (F.) u. Fleischmann (F.), Umkehrbare Einw. von O auf $MgCl_2$ 214. — Knallgaskette 320.
Haber (F.) u. Foster (G. W. A.), Knallgaskette 320.
Haber (F.) u. Liese (K.), Messung der Dichtigkeit vagabundierender Ströme im Erdreich 83.
Haber (F.) u. Patterson (W. H.), Knallgaskette 686.
Haber (F.), Patterson (W. H.) u. Maitland, Knallgaskette 321.
Hadank, siehe: Michaelis (A.).
Hadfield (R. A.), s.: Carpenter (H. C. H.).
Hämäläinen (I.) u. Helme (W.), Eiweißstoffwechsel 650.
Haensel (H.), Ätherische Öle 1232.
von der Hagen (T.), s.: Michaelis (A.).
Hahn (Otto), Radioaktinium 451. — Zerfall der radioakt. Elemente [1872]. 1877. — Zwischenprod. im Thorium 1389.
Haitinger (L.), v. Lang (V.) u. Ulrich, Nitrate der Yttererden; Cerinitrat 1019.
von Halban (H.), Autoracemisierung v. optisch-aktiven Ammoniumsalzen 952.
Hall (C. H.), Chemistry of paints and paint vehicles [519].
Halla (E.), Beurteilung von Leim u. Gelatine 514.
Haller (A.), Progrès récents de la Chimie [80]. — Alkoholyse der Fette 151. — Alkoholyse des Ricinusöles 1488. — Wachs der Palme Raphia Ruffia; Arachisalkohol 1699.
Haller (A.) u. Weimann (Ch.), Darst. der Acylcampholsäureester; B. der Phenyloxyhomocampholsäure 1125.
Haller (A.) u. Youssoufian, Alkoholyse der Cocosbutter 420.
Hallwachs (W.), Lichtelektr. Ermüdung 605.
Halpern (K.), siehe: Schicht (H.).
Halphen (G.), Analyse der Fischtrane 1811.
Hals (S.) u. Klykken (O. B.), Fettbest. in kondensierter Milch 1288.
Hamburger (F.), Antitoxin u. Eiweiß 745.
Hamill (J. M.), Menschlicher Chylus 415.
Hammarsten (O.), Lehrbuch der physiolog. Chemie [199]. — Wismut- u. Kupferprobe bei der Unters. des Harns auf Zucker 377. — Alménsche u. Worm-Müllersche Zuckerprobe 1179.
Hanausek (E.), Warenkunde 1449.
Hanisch (A.), Versuchsergebnisse mit Beton 1080.
Hann (A. C. O.), siehe: Tutin (F.).
Hannack, Chrombest. in Spezialchromstahl 992.
Hanow, Extraktbest. im Malz 1514.
Hanow (H.), Alkoholfreier Salvator 1592.
Hanriot (M.), Aktive Substanzen der Tephrosia Vogelii 646. 1056. — Wrkg. des Tephrosins 1845.
Hantzsch (A.), Isomerie v. Nitrophenolsalzen; m-Chinoide 880. — Fluorescenz- u. Auxochromtheorie 1685.

Hantzsch (A.) u. Caldwell (K. S.), Abnorm große Ionenbeweglichkeiten 1376.
Hantzsch (A.) u. Denstorff (O.), Pyronhydrobromide 741.
Hantzsch (A.) u. Glover (W. H.), Veränderung der Farbe bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen 226. — Berzsirk. 1697.
Hantzsch (A.), Gorke u. Meisenburg (K.), Konstit. u. Körperfarbe der Nitrophenole; Nitrohydrochinonäther 1698.
Hantzsch (A.) u. Hibbert (H.), Additionsprodd. von Trialkylphosphinen, -arsinen u. -stibinen 1668.
Hantzsch (A.) u. Salway (A. H.), Farblose, gelbe u. rote Salze aus Nitroketonen 1687. — Gelbe, rote, grüne, violette u. farblose Salze aus Dinitrokörpern 1689.
Hanuš (J.), Unterscheid. des Kokokfettes von Butter 845.
Hanusch (F.), Zus. von Wiesenheu 1440.
Happel (H.), Zustandsgleichung 206. — Gesetz der korrespond. Grenzkurve; Verh. zweiatomiger Stoffe 1374.
Harcourt (R.), Zus., Verdaulichkeit und Kosten von Frühstücksmitteln 1808.
Harden (A.) u. Young (W. J.), Einfluß von Natriumarseniat auf die Gärung der Glucose mit Hefesaft 538.
Harding (V. J.), siehe: Perkin (W. H.).
v. Hardt-Stremayr (E. R.), Acetylderivv. der Cellobiose 1570. — Acetylierung v. Oxycellulosen 1571.
Harries (C.), Darst. des Ozons 6. — Konstitution der Ölsäure etc. 24.
Harries (C.) u. Kircher (K.), Diacetylcarbonsäure 1622.
Harries (C.) u. Krützfeld (H.), Umwandlungsprodd. d. Succindialdehyds 18.
Harries (C.) u. Langheld (K.), Verh. des Caseins gegen Ozon 1544. — Verhalten der Eiweißspaltprodd. u. Zuckerarten gegen Ozon 1545.
Harries (C.) u. Temme (P.), Mono- u. trimolekulares Glyoxal 629.
Harries (C.) u. Türk (H. O.), Spaltungsprodd. der Ölsäureozonide 24.
Harris (F. W.), Best. von Cocosnußöl in Butterfett 187.
Harris (I. F.), siehe: Osborne (T. B.).
Hart (F.), Chemie der Steinkohlen 190.
Hartl (F.), siehe: Vanino (L.).
Hartley (W. N.), Beschreib. u. spektrograph. Analyse eines Meteorsteins 296. — Kontinuierliche Strahlen in Funkenspektren 525.
Hartley (W. N.) u. Hedley (E. P.), Absorptionsspektren der Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure, des Phthalsäureanhydrids u. Phthalimids 1324. — Absorptionsspektren der Benzoesäure, der Benzoate u. des Benzamids 1324.
Hartman (R. N.), siehe: Michael (A.).
Hartwich (T. J.), Einführ. in die praktische Physik [920].
Harzer (A.), siehe: Kötz (A.).
Haselhoff (E.), Haferkörner 906.
Hasluck (P. N.) u. Hummel, (J. J.), Colouring Matters for Dyeing in Textiles; Mordants, Methods and Machinery; TextileFabrics and their Preparation for Dyeing [688].
Hasse (P.), siehe: Baier (E.).
Hassler (F.), siehe: Dennstedt (M.).
von Hasslinger (R.), Metallische und elektrolyt. Leitung 1524.
Hassreidter (V.), Einfluß der NH_4-Salze bei der Titration des Zinks 1459.
Hatcher (R. A.) u. Wolff (C. G. L.), B. von Glykogen im Muskel 1701.
Hatzfeld (C.), Roteisensteinlager an der Lahn 1146.
Hauser (O.), Darst. der Oxysulfide von Zr u. Th 1174.
Hausmann (W.) u. Kolmer (W.), Einw. kolloidaler Gifte auf Paramäcien 1345.
Hauth (A.), siehe: Windaus (A.).
Hawley (L. F.), Identifikation fester Phasen 819. — Thallium 1754.
Haworth (W. N.), siehe: Perkin (W. H.).
Hawthorne (J.), siehe: Dixon (A. E.).
Hébert (A.), Giftigkeit von seltenen Erden; ihre Wrkg. auf Fermente 127. 450. — Boden von Französisch-Guinea 186. — Wert des Bodens von San Thomé u. der Goldküste für die Kakaokultur 186.
Hechler (W.), siehe: Schmidt (G. C.).
Hedenström (A.), siehe: Zincke (Th.).
Hedin (S. G.), Aufnahme v. Trypsin 830.
Hedley (E. P.), siehe: Hartley (W. N.).
Hedley (G. W.), s.: Wilson (F. R. L.).
de Heen (P.), siehe: Micheels (H.).
Heermann (P.), Nachweis u. Best. von NaCl im Zinnchlorid 586. — Wasserfreies Chlorzinn 999.
Hefter (G.), Technologie der Fette u. Öle [199].
v. d. Heide, App. zum Ablesen des Stärke- u. Trockengehaltes in Kartoffeln 1455.
Heiduschka (A.), Verh. von Stoffen bei tiefen Temperaturen 572.
Heil (A.) u. Esch (W.), Handbuch der Gummiwaren-Fabrikation [683].
Heim (L.), Lehrbuch der Bakteriologie [199].
Heimann (E.), siehe: Jannasch (P.).
Heine (K.), Leichtfl. Legierungen 149.
Heinemann (P. G.), Durch Milchsäurebakterien erzeugte Milchsäure 1805.
Heinz (R.), Turmfüllungen 998.

Heinze (B.), N-Assimilation durch Organismen 744.
Heinzelmann (G.), Spiritus- u. Preßhefefabrikation 1763.
Heller (G.), Verh. der Gruppe N·C·N bei Acylierung 738.
Heller (G.) u. Nötzel (O.), Farbenerscheinung der alkal. Isatinlsg. 1426.
Heller (H.), Essigbildner 677.
Heller (O.), siehe: Tomarkin (E.).
Heller (W.), siehe: Ruff (O.).
Hellsten (A. F.), Einw. des Alkohols auf die Leistungsfäh. des Muskels 651.
Helme (W.), siehe: Hämäläinen (I.).
v. Helmholtz (H.), siehe: Krigar-Menzel (O.).
v. Hemmelmayr (F.), Elaterin 47. 966.
Hempel (A.), Campherfabrikation 853.
Hempel (H.) u. Friedrich (A.), Himbeersäfte 983.
Henderson (P.), Thermodynamik der Flüssigkeitsketten 1768.
Hendrick (J.), Calciumoxalat in Zimt- u. Cassiarinde 746.
Henle (F.), Trichinoyl 716. — 3,6-Dioxychinonbisdiazoanhydrid 718. — Halogentriketo-R-pentane 957.
Henning (F.), Verdampfungswärme des W. zwischen 30 u. 100° 926. — Ausdehnung fester Körper bei tiefen Temperaturen 1564. — Sättigungsdruck des Wasserdampfes 1565.
Henning (H.), siehe: Trautz (M.).
Henrard (J. Th.), Hydroanethol 343.
Henrich (F.), Fumarolentätigkeit 661. — Thermalquellen von Wiesbaden u. deren Radioaktivität 753.
Henrich (F.) u. Bugge (G.), Die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen 500.
Henrich (F.), Ruppenthal u. Raab, Stereoisomere Oxime des Dypnons u. Benzalacetophenons 1418.
Henry (L.), Einw. von HCl auf Isobutenoxyd 89. — Einw. von PBr_3 auf Phenoläther 546. — Buttersäurelacton u. unsymmetr. Dimethylbernsteinsäureglykol 708. — Dimethylisopropylcarbinol 1102. — Identität der vier Wirkungseinheiten des C 1312. — Darst. des Äthylenglykols etc. 1314. — Einw. von PCl_3 u. PBr_3 auf Phenoläther 1407. — Dehydratation des Dimethylisopropylcarbinols 1487. — Oxalaldehyd 1783.
Henry (T. A.), siehe: Dunstan (W. R.).
Henry (V.), Koagulation des Kautschuksaftes; elastische Eigenschaften d. Kautschuks 1140.
Henstock (H.) u. Sprankling (Ch. H. G.), α,α,γ-Trimethyl-, $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$-Tetramethyltricarballylsäure u. α,γ-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure 1401.
Henze (M.), Jodbindende Gruppe d. natürlichen Jodeiweißkörper. Konstitution der Jodgorgosäure 1140.
Hepner (H.), Nitroderivate des β-Naphthochinolins 637.
Hepp (E.), siehe: Frobenius (O.).
Heraeus (W. C.), Erschmelzen v. Quarzglas aus Bergkrystall u. dgl. 1473*.
Herbig (W.), Unters. des Wollfettes 517.
Hering (E.) u. Paschen (F.), Manometer zur Best. kleiner Gasdrucke 201.
Heriot (T. H. P.), Science in Sugar Production [1655].
Hérissey (H.), Prulaurasin in Cotoneaster microphylla Wall 902. — siehe: Bourquelot (E.).
Hermann, Kalk-Magnesium-Orthosilicatreihe 912.
Hermann (H.), Darst. von Sprengstoffen 919*. — Fundamentaleigenschaften der Tone 1160.
Herms (P.), siehe: Biltz (H.).
Herrenschmidt (G.), Analyse u. Prüfung von Gerbstoffen 1227.
Herrmann (F.), Spaltende Wrkg. von HCl 103. — Redukt. von Cupriverbb. durch Ferrosalze 1394.
Herter (C. A.) u. Foster (M. L.), Trennung des Indols vom Skatol und deren Best. 70.
Hertzmann (J.), siehe: Rosenheim (A.).
Herz (O.), siehe: Erlenmeyer jr. (E.).
Herz (W.), Entw. des Valenzproblems 441. — Physikal. Chemie 1658.
Herz (W.) u. Anders (G.), Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen 617.
Herz (W.) u. Guttmann (A.), Wismutoxydulverbb. 1177.
Herz (W.) u. Mylius (B.), Geschwindigkeit der Addition von Br an Zimtsäure 247.
Herzfeld (A.), Wrkg. des Kalkes bei der Abwässerreinigung mit und ohne Vergärung 1229.
Herzig (J.) u. Tscherne (R.), Reso- u. Galloflavin 1428.
Herzog (J.), Perkolation oder Maceration zur Herst. von Tinkturen 367.
Herzog (R. O.), Milchsäuregärung 363. — Nachw. physiol. wichtiger Stoffe 762.
Hesse (Albert), Campherfabrikation 853. — Darst. von Borneol 1470*.
Hesse (August), Herst. haltbarer Blätter mittels H_2O_2 129. — Fettbest. in ausgebuttertem Rahm 513. — Rahmunters. 1226. — Zus. der Milch 1446.
Hessenland (M.), siehe: Auwers (K.).
Heusinger v. Waldegg (E.), Ton-, Kalk-, Zement- u. Gipsindustrie [80].

Hewitt (J. Th.), Quecksilberoxychlorid 1097.
Hewitt (J. Th.) u. Winmill (Th. F.), Assoziation von fl. Phenolen 1573.
Heyde (A.), siehe: Borsche (W.).
Heydenreich (K.), Redukt. v. Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organ. Substanzen 299.
Heyl (G.), Best. des Hydrastingehaltes von Extractum Hydrastis canadensis fluidum 379.
Heyn (E.), Elektromotor. Kraft von Fe; Einfluß von okkludiertem H 1486. — Metallograph. Unterss. für das Gießereiwesen 311. — Ätzverfahren zur Gefügeunters. des schmiedebaren Eisens 909.
Heyn (E.) u. Bauer (O.), Kupfer und Phosphor 529.
Heynemann (H.), siehe: Stock (A.).
Hibbert (H.), siehe: Hantzsch (A.).
Hickey (C. H.), siehe: Baxter (G. P.).
Hicks (J. A.), Laboratory Book of Mineral Oil Testing [199].
Hidden (W. E.) und Warren (C. H.), Yttrocrasit, ein Yttrium-Thorium-Uranium-Titanat 840. 1146.
Higley (L. A.), Verhalten von Na u. Na-Alkoholaten gegen Ester der Essigsäure 1582.
Hilbert (H.) u. Bayerische Akt.-Ges. für chemische u. landwirtschaftlich-chemische Präparate, Vorrichtung zur Darst. von SO_3 nach dem Kontaktverf. mit Kiesabbränden als Kontaktsubstanz 1082*.
Hildebrandt (A.), siehe: Maaß (E.).
Hilditch (T. P.), siehe: Smiles (S.).
Hileman (A.), Abscheid. und alkalimetr. Best. von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden 65. — Jodometr. Fluorbest. 302. 758.
Hilgard (E. W.), Soils; their Formation, Properties [199].
Hilgermann (R.), Nachweis der Typhusbacillen im W. mittels der Eisenfällungsmethoden 514.
Hill (A. E.). siehe: Rosanoff (M. A.).
Hill (J. R.), Entzündungspunkt des S 1305.
Himmelbauer (A.), Lievrit und die Datolithgruppe 292.
Himstedt (F.) u. Meyer (G.), Spektralanalyse des Eigenlichts von Radiumbromidkrystallen 617.
Hines (M. A.), siehe: Baxter (G. P.).
Hinrichs (G.), Schmelz- u. Siedepunkte der aliphat. u. aromat. KW-stoffe 1812.
Hinrichs (G. D.), Atomgewichte 319. — Atomgewicht des Dysprosiums 612.
Hinrichsen (F. W.), Best. von Gerb- u. Gallussäure bei Ggw. von Eisensalzen u. organischen Stoffen 850. — Best. von Al in Silicaten 1598. — s.: Rothe (J.).
Hinrichsen (F. W.) u. Kedesdy (E.), Unters. von Eisengallustinten 426. — Titration der Gerb- u. Gallussäure 1465.
Hinsberg (O.), Umsetzungen des Dinitrophenylrhodanids 468.
Hinterskirch (W.), Best. des Gesamtschwefels in Ichthyolpräparaten mittels Na_2O_2 1220.
Hirsch (A.), siehe: Schoch (E. P.).
Hirsch (R.), siehe: Bruysch (Th.).
Hirschfeld (L.), Einfluß der Temperatur auf die agglutinable Substanz 1442.
Hiscox (G. D.), Recipes, Formulas and Processes [1872].
Hlawatsch (C.), Krystallmessungen 497.
v. Hochstetter (F.) u. Bisching (A.), Leitfaden der Mineralogie u. Geologie [1655].
Hodgson (T. R.), Nachweis u. Best. von Cocosnußöl in Butter 1156.
Hoeber (R.), Physik. Chemie der Zelle u. der Gewebe [599].
Höfer (H.), Erdöl u. seine Verwandten [80]. — Asphaltgestein von Bahrein 987. — Erdpech 987.
Höfler (A.), siehe: Poske (F.).
Hönigschmid (O.), Zirkoniumsilicid u. Titansilicid 324.
Hörenz (O.), Abkühlung von Gasen 431*.
Hoering (P.), Tribromisosafroldibromid 1254. — Darst. v. 3-Methyl- u. 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin 1295*.
Hörlein (H.), siehe: Knorr (L.).
Hörmann (P.), siehe: König (J.).
Hoffmann (G.), Diffusion von Thorium X 219.
Hoffmann (J.), Darst. von Borsulfid aus Manganborid 392.— Borultramarin 1816.
Hoffmann (W.), siehe: Rothenbach (F.).
Hofmann (H.), Pergamyn 1768.
Hofmann (K. A.), Eisencyanverbb. 1571. — Anorgan. Chemie 1661.
Hofmann (K. A.) u. Bugge (G.), Verh. der Nitrile u. Isonitrile gegen Metallsalze; Konstit. der Doppelcyanide 1740.
Hoke (E.), Aufnahme von CO durch das Nervensystem 829.
Holborn (L.) u. Valentiner (S.), Temperaturmessungen bis 1600° mit dem Stickstoffthermometer u. mit dem Spektralphotometer 84. — Opt. Temperaturskala u. Stickstoffthermometer 1239.
Holde (D.), Verwend. alkoh. KOH oder NaOH bei Best. der Verseifungszahl 1756.
Holde (D.) u. Schlüter, Dennstedt- u. Heraeus-Ofen 664.
Holde (D.) u. Schwarz (F.), Hydrolyse des palmitinsauren Natriums 799.
Holdermann (K.), siehe: Scholl (R.).

Hollard, Leitfähigkeiten v. Mischungen von H_2SO_4 mit Sulfaten. B. von komplexen sauren Salzen 526.
Hollard (A.), Bertiaux (L.) u. Warschauer (F.), Elektrochem. Metallanalyse [144].
Holleman (A. F.), Lehrbuch der organ. Chemie [683]. — Verss. auf organ. Gebiet [1372].
Holmberg (B.), Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphat. Alkoholsäuren 1490. — Methintrithioglykolsäure 1617. — Ester der Orthotrithioameisensäure 1781.
Holmberg (B.), Mattisson (K.) und Jonsson, Mercaptalsäuren 1617.
Holmberg (O.), Darst. v. rein. Neodymoxyd: Trennung seltener Erden 1808.
Holmes (J.), Molekularzustand in wss. Mischungen der nied. Alkohole u. Fettsäuren. Molekul. Komplexbild. in fl. Zustand. Nichtmischbark. von Fll. 13. — Theorie der Lsgg. 625.
Holmes (W. C.), siehe: Baxter (G. P.).
Honcamp (F.), Zus. u. Verdaulichkeit der Zuckerschnitzel 907. — Zuckerschnitzel als Futtermittel 1702. — siehe: Kellner (O.); Köhler (A.).
Honda (K.) u. Terada (T.), Änderung der elastischen Konstanten ferromagnetischer Stoffe bei der Magnetisier. 515.
Hooper (D.), Balsam von Hardwickia Pinnata 578.
Hopkins (F. G.), s.: Fletcher (W. M.); Willcock (E. G.).
Hopkinson (B.), Registrierendes Calorimeter für Explosionsverss. 1754.
Hoppe (F.), Lexikon der Elektrizität u. Elektrotechnik [80].
Hoppenstedt (A. W.), Best. der freien Säure in Gerbebrühen 1228.
Horbaczewski (J.), Medizin. Chemie [1372].
Horn (D. W.) u. Blake (S. A.), Variable Empfindlichk. in der Colorimetrie 181.
Horn (M.), siehe: Rupp (E.).
Horner (A.), Verh. des Phytins im Organismus 578.
Hort (H.), Umwandlungswärme v. Eisen 1022.
Horton (F.), Entlad. negat. Elektrizität an heißem Ca und an Kalk 1722.
Hostelet (G.), Diffusion bei den Vorgängen an der Elektrode 385.
Hoton (L.), Charakterist. Eigenschaften der Butter 579.
Hotz (G.), Phosphorsäure- u. Kalkstoffwechsel bei Osteomalacie unter dem Einfl. der Phosphortherapie 55.
Houben (J.) u. Pohl (H.), Geschwefelte Essigsäure 1489. — Geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- u. Isocapronsäure 1786.
Houdard (M.), Löslichkeit des C im Mangansulfür 694.
Hougardy (A.), Kinase in Kuhmilch 1442.
Houstoun (R. A.), Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern 219.
Howell (W. H.), Aminosäuren in Blut u. Lymphe, ihre Best. mit β-Naphthalinsulfochlorid 486. — Eiweißstoffe des Blutes; nicht koagulierbarer Eiweißkörper 486.
Howles (F.), Elektrotherm. Verbrennung des atmosphär. N 1647.
Hoyer (E.), Fermentative Fettspalt. 646.
Hubbard (J. L.), siehe: Phelps (I. K.).
Hüfner (G.), Absorption von N und H durch wss. Lsgg. 446.
Hueppe u. Kržižan (R.), Talkumieren und Schwefeln von Rollgerste 495.
Hughes (R. M.) u. Barrow (C.), Vorrichtung zum Füllen von Flaschen aus Ballons 1085.
Hugounenq (L.), Albumin aus Fischrogen; Vergleich mit dem Vitellin des Hühnereies 122.
Hugounenq (L.) u. Morel (A.), Glucoproteine und Leuceine 1055.
Huhs (E.), Desinfektion von Eß- u. Trinkgeschirr 420.
Hummel (J. J.), siehe: Hasluck (P. N.).
Hunter (J. R.), Plastische Masse aus entfetteten und entkalkten Knochen und Osseinfasern 1474*.
Hutchins jr. (E. B.) u. Lenher (V.), Fünfwertiges Bi 938.
Huth (M.), siehe: Ramsay (W.).
Hutton (R. S.), siehe: Pring (J. N.).
Hutton (R. S.) u. Petavel (I. E.), Rkk. im elektr. Ofen unter hohem Druck 1814.
Huybrechts (M.), Einfluß von Fe und Mn bei der Zn-Best. 1460.

Ibele (J.), siehe: Königs (W).
Ilowajski (D.), Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-äthylimidoxanthid 1205.
Imbert (G.) u. Consortium für elektrochemische Industrie, Darst. v. Acetylentriphenyltriamin 1866*.
Inagaki (C.), Eiweißassimilation 832. — Veränderungen des Blutes nach Blutverlusten u. bei der Neubildung 1505.
Ingalls (W. R.), Lead Smelting and Refining [1372].
International smokeless powder and chemical company, Darst. eines rauchlosen Pulvers v. best. Stickstoffgehalt 1475*.
Ipatiew (W.), Reduktionskatalyse bei

hohen Temperaturen u. Drucken 1720. — Reduktionskatalyse in Ggw. v. Metalloxyden bei hohen Temperaturen u. Drucken 1721.
Ireland (G. W.) u. Sugden (H. St.), Gewinn. von NH_3 aus dem N der Luft durch Überleiten von Luft u. Wasserdampf über erhitzten Torf 1162*. 1163*.
Irvine (J. C.) u. Moodie (A. M.), Addition von Alkylhaloiden an alkylierte Zucker und Glucoside 333.
Isham (H.), siehe: Dennis (L. M.).
Ishizaka (T.), Habuschlangengift 1591.
Issoglio (G.), Derivv. des Benzoylacetons 408.
Iwanow (L.), Synthese der phosphororgan. Verbb. in abgetöteten Hefezellen 651.

Jackson (C. L.) u. Mac Laurin (R. D.), Derivv. des Tetrachlor-o-benzochinons 716. — α- u. β-Additionsprodd. von Alkoholen u. Tetrabrom-o-benzochinon 807.
Jacobs (W. A.), siehe: Fischer (Emil).
Jacobson (P.), Ergänzungsbände zur 3. Aufl. des Handbuchs der organ. Chemie von F. Beilstein [199].
Jacoby (A.), Flüssige Luft [1655].
Jacoby (H.), siehe: Foerster (F.).
Jacoby (M.), Fermente u. Antifermente 180. 358. 1636.
Jaczewski (L.), Granat u. Magnetit 1216.
Jaeger (F. M.), Estersalze fetter SS. mit Cholesterin u. Phytosterin; fl. anisotrope Phasen der Cholesterinderivv. 13. — Formanalogie u. Mischbarkeit bei stellungsisomeren Benzolabkömmlingen; Krystallformen der sechs Nitrodibrombenzole 27. — Phytosterylacetatrk. zum Nachweis der Verfälschung von tierischen mit Pflanzenfetten 703. — siehe: Olie jr.
Jänecke (E.), Darstellungsform der Lsg. gleichioniger Salze reziproker Salzpaare und der Van't Hoffschen Unterss. über ozeanische Salzablagerungen 82. 1087. — Verbindungen dreier Metalle unter sich (NaKHg, u. NaCdHg) 455. — Verbb. von K u. Hg 934.
Jaenkendorf, siehe: v. Nostitz.
Jahn (H.), Erniedrigung des E. in verd. Lsgg. stark dissoziierter Elektrolyte 1660.
Jahn (H.), Wolff (E.) u. Goldberger, Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verd. Lsgg. 1610.
Jahoda (R.), siehe: Strache (H.).
Jakob (G.), Bombenkalorimeter für feste u. fl. Brennstoffe 1148.
Jalade (E.), Weine der Gegend v. Mascara 1448.
James (C.), Trennung der Yttriumerden 1705.
Jannasch (P.), Trennung von Cl u. Br durch H_2O_2 64.
Jannasch (P.) u. Heimann (E.), Metalltrennung im HCl-Strome 423.
Jannoss, siehe: Klein.
Jansen (H.), Rechtschreibung v. Fremdwörtern [1004].
Jantsch (G.), siehe: Werner (A.).
Jaquerod (A.) u. Perrot (F. L.), Darst. von He aus Cleveitgas 690.
Jaross (K.), Salmethode 1809.
Jastrowitz (H.), Hemmung der peptischen Verdauung infolge Bind. freier HCl durch amphotere Aminokörper 183.
Jaubert (G. F.), Reinigung v. Acetylengas 1472*.
Javillier (M.), Analyse eines Rhinolithen 367. — siehe: Bertrand (G.).
Jean (F.) u. Frabot (C.), Verwend. des Formaldehyds bei der Prüfung der Gerbstoffe 380. — Einw. v. Formaldehyd auf Gerbstoffe 849. — Fällung der färbenden Substanzen der Rotweine; Nachweis fremder Farbstoffe 1157.
Jeanprêtre, siehe: Kelhofer (W.).
Jegunow (M.), Diffusion v. $CuSO_4$-Lsgg. in Gelatine 397.
Jehn (C.), Rk. des Al 1242.
Jelínek (J.), siehe: Votoček (E.).
Jenisch (G.), Indollnol 822.
Jenks (R. L.), siehe: Bedford (C. H.).
Jenny (G.), siehe: Pictet (A.).
Jensen (O.), siehe: v. Freudenreich (E.).
Jeroch (W.) u. Deutsche Ferrit-Zementgesellschaft, Darst. v. chlorfreiem Magnesiazement aus Magnesia, $MgSO_4$ oder Sulfaten schwächerer Basen 439*.
Jessen (H.), Truxillsäurederivv. 247. — Diphenyladipinsäure u. Truxillsäuren 248.
Joannis (A.), Cours élementaire de Chimie [519].
Jodlbauer (A.), Einfluß des O bei der Schädigung der Fermente durch Wärme 1340. — Lichtwrkg. auf Invertin 1340.
Jörgensen (G.), Best. in den Pflanzen vorkommender organ. SS. 1224.
John (A.), Umsetzungen u. Zerstörungen durch galvan. Ströme 1298.
Johns (C.), Uracil-5-carbonsäure 1632.
Johnsen (A.), Krystallographische Unters. organ. Verbb. 1587. — Krystallzwillinge 1594.
Johnson (T. B.), siehe: Wheeler (H. L.).
Johnston (J.), Affinitätskonstanten der Methylderivv. der p-Aminobenzoesäure u. des Glycins 410.
Jolles (A.), Fette v. physiologisch-che-

mischen Standpunkte 54. — Lävulosurie u. Nachweis der Lävulose im Harn 308. — Nachweis der Pentosen im Harn 377. — Best. der Methylpentosen 768.
Jones (E. T.), siehe: Orton (K. J. P.).
Jones (H. C.), Hydrattheorie 2.
Jones (H. C.), Bingham (E. C.) u. Mc Master (L.), Leitfähigkeit und innere Reibung von Salzlsgg. in W., CH_3OH, A. u. Aceton 821.
Jones (H. C.) u. Rouiller (Ch. A.), Relative Wanderungsgeschwindigkeiten u. Leitfäh. v. $AgNO_3$ in W., CH_3OH, A., Aceton u. deren binären Mischungen 87.
Jones (H. C.) u. Uhler (H. S.), Absorptionsspektra von Salzen in wss. Lsgg. u. ihre Beeinfluss. durch Salze mit großem Hydratationsvermögen 699. 1242. — Absorptionsspektra von Salzen in nichtwäss. Lösungsmitteln; ihre Beeinflussung durch W. 1242.
Jones (H. O.), siehe: Dewar (J.).
Jones (W.) u. Austrian (R. C.), Thymonucleinsäure 1698.
Jonescu (D.), Verdauung von Hühner- u. Serumeiweiß durch Papain 360.
Jonsson, siehe: Holmberg (B.).
Jordis (E.) u. Ludewig (W.), Kolloidale Kieselsäure 892.
Jorissen (A.), Linamarin 1440.
Jorissen (W. P.), Quellwassergas 295.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Wrkg. von Kathodenstrahlen auf Uranoxyduloxyd 1778.
Jost (F.), Violettes und grünes Chromchlorid 395.
Jouve (A.), Best. des Si in den Ferrosiliciumverbb. 1221.
Jowett (H. A. D.) u. Pyman (F. L.), Derivv. der Salicylsäure 1118. — Konstit. u. physiolog. Wrkg. der Tropeine 1136.
Jowitschitsch (M. Z.), Verbb. mit einem bis jetzt unbekannten Ring 175. — Knallsäure 457.
Juckenack (A.), Büttner (G.) u. Prause (H.), Fruchtsäfte 984.
Judge (G. H. B.), siehe: Price (T. S.).
v. Jüptner (H.), Lehrbuch der chem. Technologie der Energie [199]. — Eisenhüttenprozeß [1372]. — Kleingefüge des Stahls 1556.
Jüttner (F.), Zusammenhang der thermodynam. Hypothese von Nernst mit dem Koppschen Gesetz 1091.
Juliusberg (F.), Derivv. des Methylvanillins 548.
Jungfleisch (E.) u. Godchot (M.), Lactylmilchsäureäthylester 1315.
Jungfleisch (E.) u. Leroux (H.), Bestandteile der Guttapercha v. Palaquium Treubi 1795.
Jurisch (K. W.), Ammoniaksodaindustrie 428. 515. 999. 1080. 1762.
Just (M.), siehe: Kellner (O.).

Kaas (K.), siehe: Skraup (Z. H.).
Kabacznik (A.), siehe: Scholl (R.).
Kablukow (I.), siehe: Luginin (W.).
Kaestle (K.), siehe: Sand (J.).
Kahan (Z.), siehe: O'Donoghue (I. G.).
Kahlenberg (L.) u. Mc Daniel (A. St.), Potentialdifferenzen zwischen MnO_2 u. PbO_2 und Lsgg. 220.
Kahn (H. M.), Löslichkeit von C in Barium- und Strontiumcarbid 931.
Kailan (A.), Veresterung der Amino-, Nitro- u. Oxybenzoesäuren durch alkoh. HCl 409. 1198. 1828.
Kaiser, Wassergas 1293.
Kaiser (E.), Bauxit u. lateritartige Zersetzungsprodd. 498.
Kaiser (K.), Darst. v. NH_3 aus N u. H 1560*.
Kaiser (M.), Desinfektion infektionärer Darmentleerungen 838.
Kaiserling (C.), Bilirubinkonkrement in der Leber bei Echinococcus 575.
v. Kalecsinszky (A.), Tone 770.
Kalinowsky (T.), Zerkleinern v. Thomasschlacke durch Wasserdampf 1164*.
Kalkowsky (E.), Markasit-Patina der Pfahlbaunephrite 499.
Kalle & Co., Darst. von kolloidal. Ag_2O oder HgO enthaltenden Substanzen 436*. — Darst. von 1,2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren 437*. — Darst. von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure 856*. — Darst. von die Oxyde, bezw. Hydroxyde von Co, Ni, Fe und Mn in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen 856*. — Darst. von Gemischen, welche Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten 856*. — Darst. von Phenylthioglykolsäure 1231*.
Kalmus (H. T.), siehe: Lorenz (R.).
Kaniewski (B.), Trockenes Element v. Hellesen 207.
Kantschew (W.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Karandejew (B.), Krystallform u. opt. Eigenschaften d. Doppelsalzes $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot KNO_3$ 1182. — Krystallform u. opt. Eigenschaften der Hippursäure 1200.
Karl (A.), Triboluminescenz von zinkhaltigen Substanzen 1728.
Karpinsky (A.), Brucit 1215.
Karpow, siehe: Ssaposhnikow (A.).
Karsten (G.), siehe: Strasburger (E.).
Kaschin, siehe: Ssaposhnikow (A.).

Kaserer (H.), Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise 652.
Kasperowicz (H.), Krystallform des Dihydrocarvilxanthogenamids 1205.
Kastle (J. H.) u. Amoss (H. L.), Peroxydasetätigkeit des Blutes 905.
Kastner (J.), siehe: Votoček (E.).
Katz (J.), Prüfung u. Wertbest. der coffeinhaltigen Arzneimittel 1465.
Kauffmann (H.), Farbe u. Konstit. 226. 942. — Konstit. u. Körperfarbe von Nitrophenolen 543. — Vorlesungsverss. zur Auxochromtheorie. Sulfogruppe als Fluorogen 1115. — Körperfarbe u. Konstit. von SS., Salzen und Estern 1116. — Anorgan. Chemie [1372].
Kauffmann (H.) u. Fritz (I.), Nitrohydrochinondimethyläther 544.
Kaufler (F.), Räuml. Auffassung der mehrkernigen Verbb. 1126.
Kaufler (F.) u. Suchannek (W.), Mesoderivate des Anthracens 817.
Kaufmann (A.) u. Decker (H.), Nitrierung des Chinolins u. seiner Mononitroderivate 50.
Kaufmann (M.) u. Magne (H.), Verbrauch des Blutzuckers durch das Gewebe der Brustdrüse 284.
Kay (F. W.) u. Perkin jun. (W. H.), Cyclopentanon- u. Cyclohexanon-4-carbonsäure 848. — Synthese des Terpins aus Cyclohexanon-4-carbonsäureäthylester 1412.
Kaye (F.), siehe: Schidrowitz (P.).
Kaye (J.), siehe: Patterson (T. S.).
Kayser (E.) u. Marchand (H.), Einfluß von Mangansalzen auf die alkoh. Gärung 1210. 1443.
Kayser (G.), siehe: Kötz (A.).
Kayser (H.), siehe: Bettendorf (A.).
Keane (C. A.), siehe: Burrows (H.).
Keane (C. A.) u. Nicholls (W. W. S.), Kondensation von Salicylamid u. Arylaldehyden 1262.
Kedesdy (E.), s.: Hinrichsen (F. W.).
Kehrmann (F.) u. Duttenhöfer (A.), Arom. Sulfinbasen 29.
Kehrmann (F.) u. Prager (H.), Einw. v. Hydroxylamin auf Isorosindon 1436.
Kehrmann (F.) u. Winkelmann (A.), Azoxinderivv. des Phenanthrenchinons 897.
Kelhofer (W.), Best. des Zuckers mit Fehlingscher Lsg. 875.
Kehlhofer (W.), Dussere (C.) u. Jeanpêtre, Unters. von Cu- u. S-haltigen Mitteln gegen Rebenkrankheiten 873.
Keller (F.), siehe: Friedheim (C.).
Kellner (O.), Wrkg. nicht eiweißartiger N-Verbb. auf den N-Umsatz im Tierkörper 577.
Kellner (O.) u. Honcamp (F.), Verdaulichkeit des Maizenafutters durch Schafe 1702.
Kellner (O.), Just (M.), Honcamp (F.), Popp (M.) u. Lepoutre (L.), Verdaulichkeit des Roggenfuttermehles 908.
Kellner (O.) u. Lepoutre (L.), Verdaulichkeit eines fettreichen Reisfuttermehles 907.
Kelvin (Lord), Erklärung der Radioaktivität 1310.
Kempe (B.), Darst. kolloid. Kieselsäure 392.
Kempf (R.), Oxydation von p-Benzochinon mit Silberperoxyd 81.
Kerl (B.), siehe: Cramer (E.).
Kerp, siehe: Löffler.
Kerp (W.), siehe: Bodländer (G.).
Kesseler (H.), siehe: Schroeter (G.).
Kessler (H.), siehe: Deussen (E.)
Khotinsky (E.), siehe: Pictet (A.).
Kikkōji (T.), Nucleinsäure spaltendes Ferment in Cortinelius edodes 1340.
Kiliani (H.) u. Matthes (O.), α,γ-Dioxyglutarsäuren 1316.
Killing (C.), Auerstrumpf in der Wasserstoff-Chlor-Flamme 854.
Kimpflin (G.), Formaldehyd in grünen Pflanzen 977.
Kinder (H.), Metallisches Eisen als Titersubstanz für $KMnO_4$ 665. — Best. des Fe in Eisenerzen 1459.
Kingsley (G. E.), Einrichtung zur Aufschließung von Erzen, bes. Schwefelerzen 1293*.
Kinkels (E.), Nachweis von Reisspreu in Kleie 1462.
Kinoshita (S.), Spektralanalyt. Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen 1010. — siehe: Stark (J.).
Kionka (H.) u. Frey (E.), Beziehungen zwischen Harnsäure u. Aminosäuren 58.
Kipper (H. B.), siehe: Torrey (H. A.).
Kipping (F. St.), Benzyläthylpropylsiliciumalkohol, seine Sulfonierung u. Spaltung der d,l-Sulfosäurederivate in optisch-aktive Komponenten 1192.
Kirbach (H.), Allmähliche Hydrolyse des Pferdeoxyhämoglobins 411.
Kircher (K.), siehe: Harries (C.).
Kirchhoff (F.), siehe: Beckmann (E.).
Kirchner (H.), Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe 858*.
Kirkby (P. J.), Elektr. Entladung in verd. H u. O 1307.
Kirstein (F.), Formaldehydpräparat Autan zur Raumdesinfektion 579.
Kissling (R.), Konstanten in der Mineralschmierölanalyse 514. 1228. — Leimindustrie u. -chemie 1816.

Kitchin (E. St.) u. Winterson (W. G.), Malacone, ein argon- u. heliumhaltiges Zirkonsilicat 291.
Kittel (H.), siehe: Braun (B.).
Kittel (J.), siehe: Wogrinz (A.).
Klages (A.), Opt. Verh. von Styrolenen 1742.
Klaudy (J.), Mineralöle etc. 1763.
Klaye, siehe: Lunge (G.).
Klein, Rahmunters. 1462.
Klein u. Janoss, Rahmfettbest. mittels des Produktenbutyrometers 764.
Klein (A.), Zellstoffabrikation 331. — Bakteriengehalt von Faeces 414. — Cellulosefabrikation 1557.
Klein (J.), Bromierung d. Santonins 1134.
Kleine (A.), Absorptionsgefäß für Orsatapparate 584. — App. zur S- u. C-Best. 584. — Gasentwicklungsapp. 1717.
Kleinen, Herst. der Linienspektren von Metallen 1613.
Kleiner (E. G.), siehe: Mayer (M.).
Kleinewefers (J.) Söhne, Mercerisieren von Baumwolle in losem Zustande 1516*.
Klemm (G.), Gneise u. metamorphe Schiefer 1231.
Klemperer (G.) u. Umber (H.), Diabet. Lipämie 1063.
af Klercker (K. O.), Kreatin u. Kreatinin im Stoffwechsel 1060.
Klever (H. W.), siehe: Staudinger (H.).
Klobb (T.) u. Fandre (A.), Zus. des Leinkrautes 574.
Klockmann (F.), Lehrbuch der Mineralogie [1232].
Klöcker (A.), Gärungsorganismen der Alkoholgärungsgewerbe [80].
Klostermann (W.), siehe: Zincke (Th.).
Klut, Nachweis von Fe im W. 1512.
Klykken (O. B.), siehe: Hals (S.).
v. Knebel (W.), Basaltmaare 1639.
Knoch, siehe: Ruff (O.).
Knöpfer (G.), Chinasäure 1325.
Knoevenagel (E.), Modifikationen des o-Nitrotoluols 801.
Knoll & Co., Darst. von saurem u. neutralem Cotarninphthalat 595*. — Darst. von Säurederivaten der Cellulose 773*.
Knoop (F.) u. Windaus (A.), Darst. von α-Methylimidazol 1648*.
Knorr (L.) u. Hörlein (H.), Umwandl. des Chlorokodids in Pseudokodein 352. — Methylmorphimethin 353. — Redukt. von Chlorokodid 741.
v. Knorre (G.), Wolframbest. im Wolframstahl 993. — Manganbest. bei Anwesenheit von Wolfram 1354.
Kobe (H.) & Co., Energiekühler 1297.
Kobert, Jute u. ihr Samen 1273.
Kobert (K.), Antisept. Wrkg. von äth. Ölen u. deren Bestandteilen 419.
Kobert (R.), Pyrazolonderivv. 1304.
Kobylkin (Th.), Krystallform von 1-Phenyl-2-o-tolyl-3-l-bornylimidoxanthid 1205.
Koch (A.) u. Lüken (G.), Veränderung eines leichten Sandbodens durch Sterilisation 1279.
Koch (H.), Untersuchungsmethoden für die elektrolyt. Kupferraffination 668.
Koch (K. R.), Radioaktivität v. Mineralquellen Württembergs 293.
Koch (W.), Beziehung der Elektrolyte zum Lecithin u. Cephaelin 1665.
Koch (W.) u. Reed (H. S.), Extraktiv- u. Proteinphosphor bei Aspergillus niger 1699.
Kochs (E.), Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silicate 428.
Koebner (M.), Destillationskolben zur Unters. von Trinkbranntweinen 908.
Köck (G.), Bekämpfung der Plasmospara Cubensis 656. — Isleibsche Saatgutimprägnation 979.
Köckritz (A.), siehe: Auwers (K.).
Koehler, Zersetzlichkeit von Chlorkalklösungen 527.
Köhler (A.), Honcamp (F.) u. Eisenkolbe (P.), Assimilation der Phosphorsäure u. des Kalks aus Kalkphosphaten durch wachsende Tiere 906.
Köhler (E. J.), Reinigung von Oberflächenwasser durch Filtration, Lüftung u. Durchlichtung 1709.
Köhler (F.), siehe: Mohr (E.).
Köhler (H.), Fabrikation von Ruß u. Schwärze aus Abfällen etc. [599].
Köhler (R.), Acidbutyrometr. Rahmfettbest. 1156.
Koelker (A. H.), s.: Abderhalden (E.).
König (B.), Reaktionsfähigkeit des N 1011.
König (B.) u. v. Kostanecki (St.), Leukoverbb. von Oxyketonen 263.
König (B.) u. Zupanec (J.), Umkehrung der Natriumlinie 1015.
König (J.), Pflanzliche Zellmembran 53. — Ernährung des Menschen 126.
König (J.) u. Hörmann (P.), Trennung der Kohlehydrate durch Reinhefen 843.
Königs (W.), Bernhart (K.) u. Ibele (J.), Oxim des N-Methylcinchotoxins 899.
Koenigsberger (J.), Elektrizitätszerstreuung 1009. — Wärme- u. Elektrizitätsleitung 1481. — siehe: Müller (W. J.).
Körner (G.) u. Contardi (A.), Sechstes Nitrodijodbenzol 541. — Sechstes Nitrotribrombenzol u. Derivv. 542.
Körner (Th.), Zentrifuge 317.
Köthner (P.), Atombegriff Faradays [200]. — Chemie des Ungreifbaren [1476].

Kötz (A.), Michels (A.), Schüler (P.), Harzer (A.) u. Kayser (G.), Isopropyl-1-cyclohexanon-2 u. m-Menthanon-2 aus Cyclohexanon 248.
Kötz (A.) u. Zörnig (W.), Verh. des Chloroforms zu Methylen- u. Methenylgruppen 228.
Kohl (F. G.), Glykogen; Sporulation der Hefe 1687.
Kohler (E. P.), Einw. von Organomagnesiumverbb. auf a-Methylzimtsäure 559.
Kohler (E. P.) u. Dover (M. V.), Einw. von Organomagnesiumverbb. auf cycl. Ketone 1588.
Kohlrausch (F.), Capillarität u. Tropfengröße 1009. — Temperaturgang des Leitvermögens einer Lsg. 1876.
Kohlschütter (V.), Kathodische Metallverstäubung in verd. Gasen 145.
Kohlschütter (V.) u. Kutscheroff (M.), Ferronitrosoverbb. 1014.
Kohn (E.), Saccharophobe Bakterien 864.
Kohn (M.), Derivv. des Diacetonalkamins 1834. — siehe: Franke (A.).
Kohn (M.) u. Wenzel (F.), Nitrosoverbb. der cyclischen Acetonbasen 456.
Kohn (S.) u. Wessely (L.), Best. der Kieselfluorwasserstoffsäure neben HCl u. NaCl in Abwässern der Kieselfluornatriumgewinnung 1073.
Kohn-Abrest (E.), Best. von HCN in den Samen von Phaseolus lunatus 69.
Kolbe (W.) u. Wassermann (A.), Handbuch der pathogenen Mikroorganismen [1296].
Kollo (C.), Verunreinigtes Zinksulfat 1389.
Kolmer (W.), siehe: Hausmann (W.).
Kondakow (I.), Camphan- u. Fenchanderivv. 165.
Kondakow (I.) u. Schindelmeiser (J.), Synthet. u. natürl. Phellandren 1124.
de Koninck (L. L.), Calcination der $BaSO_4$-Ndd. 1458. — Löslichkeit u. Auswaschen der Ndd. von $PbSO_4$ 1807.
Koning (J. C.), Biolog. u. biochem. Studien über Milch [599].
Konowalow (D.), Gegenseitige Einw. der Stoffe in Lsg. auf Grund ihrer Dampfdruckwerte 1521.
Konowalow (M.), Derivv. der Dehydrocamphenylsäure 42. — Nitrierung von gesätt. Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen 400.
Konschegg (A.) u. Malfatti (H.), Lösliches Eisensulfid 148.
Konwiczka (H.), Der prakt. Chemiker [1476].
Kopecky (F. K.), Basizität der Chrombrühen 1354.
Koppel (I.), Löslichkeit u. Lösungsgleichgewichte des Ammoniumchromialauns 10.
Koppel (I.) u. Blumenthal (R.), Gleichgewichte im System K_2O—CrO_3—H_2O 1386.
Korczyński, siehe: Marchlewski (L.).
Kordysch (L.), Bandenspektra 209.
Koritschoner (F.), Abietinsäure 1542.
Korselt (J.), siehe: Ullmann (F.).
Korten (F.), siehe: Rimbach (E.).
Kortright (F. L.), Gebrauch von Porzellanschalen bei der Kieselsäurebest. 1152.
Kossel (A.) u. Pringle (H.), Protamine u. Histone 123.
Kost (J.), siehe: Rupp (E.).
v. Kostanecki (S.), siehe: Bigler (P.); — siehe: Courant (S.).
v. Kostanecki (St.) u. Lampe (V.), Catechin 259. — Maclurin 260. — Aufspaltung des O-haltigen Ringes im Catechin 966.
v. Kostanecki (St.) u. Tambor (J.), Maclurinpentamethyläther 262.
Kostytschew (S.), Wasserstoffausscheid. bei der Atmung der Samenpflanzen 288. — Alkoholgärung von Aspergillus niger 1637. — siehe: Palladin (W.).
Kotelmann (P.), siehe: Michaelis (A.).
Kother (R.), Elektrolyt. App. zur Erzeugung von Bleichlauge 1520*.
de Kowalski (J.), Phosphorescenz und Fluorescenz 864.
de Kowalski (J.) u. Garnier (C.), Phosphorescenz der seltenen Erden 1728.
Kowerski (K.), siehe: Bischoff (C. A.).
Kozak (J.) und Nowak (W.), Derivv. tertiärer o- u. p-Butyltoluole 1787.
Koźniewski, siehe: Marchlewski (L.).
Kraemer (A.), Oxaminessigsäure als Oxydationsprod. des Glycylglycins 462.
Krätzer (H.), Wasserglas und Infusorienerde [1476].
Krafft (P.), siehe: Ley (H.).
Krasnosselsky (T.), Histopepton 124.
Krassuski (K.), Anlagerung von HCl an Isobutylenoxyd 1399.
Kraus (E.), siehe: Bamberger (E.).
Krause (A.), Darst. von Magnesiumsuperoxyd unter Anwendung v. Ammoniumsalzen 1082*.
Krause (H.), Chem. Plauderstunden [1232].
Kreis (H.), Unters. der Lebertrane 306. — Eugatol 590.
Kremann (R.), Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch Alkohol 702. — Wrkg. von H-Ionen bei der B. von sauren Alkylsulfaten aus den neutralen durch W. 1103. — Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin u. o-Chlornitrobenzol 1258.
Kreutzer (C.), siehe: Werner (A.).
Krigar-Menzel (O.) u. Laue (M.), Vor-

lesungen über theoretische Physik von H. v. Helmholtz [688].
Krimberg (R.), Verbb. des Carnitins 648.
Krische (P.), Agrikulturchem. Kontrollwesen [520].
Krogh (A.), Ausatmung von freiem N durch den Organismus 488. — B. von freiem N bei der Darmgärung 650.
Krüger (F.), Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen 386. — Veränderung der Milch durch NaOH oder KOH 653.
Krützfeld (H.), siehe: Harries (C.).
Kruis (K.) u. Ringhoffer (F.), Preßhefe aus Rüben- u. Kartoffelrückständen 1515*.
Krull (R.), Adrenalin 131.
Krzemieniewski (S. u. H.), Biologie d. stickstoffbindend. Mikroorganismen 1701.
Kržižan (R.), Analyt. Verwend. v. Nickeltiegeln; Nickelruß 1297. — s.: Hueppe.
Kubierschky (K.), Deutsche Kaliindustrie [200].
Kučera (B.), Zerstreuung der α-Strahlen in Metallen 1094.
Kuckuk, Bakteriolog. und mikroskop. Unters. des W. 1151.
Küch (R.) u. Retschinsky (T.), Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe 1166.
Kühl (H.), Bakteriolog. Unters. v. Kaffeesorten 419. — Verbb. von Chromsäure u. K_2O mit H_2SO_4 1663.
Kühling (O.), Aus Erdalkalicarbonaten, C u. N entstehende Prodd. 610. — Elektrolyse des Glykokolls 879.
Kühne (K. A.), Darst. von Metallen, Metalloiden oder Legierungen aus Gemengen v. Al mit sauerstoffhaltigen Verbb. 1474*.
Künzel, (A.), siehe: Scholl (R.).
Küster (F. W.), Lehrb. der allgem. u. theoret. Chemie [520].
Küster (W.), Blut- u. Gallenfarbstoffe 478.
Küttner (S.), Einfl. des Lecithins auf die Wrkg. der Verdauungsfermente 829.
Küttner (S.) u. Ulrich (Chr.), Leimprüfung mittels des Fusiometers 1703.
Kunckell (F.), 1-Chloracetyl-2,4-dichlorbenzol 1742.
Kundrát (F.) u. Rosam (A.), Best. des Fettes in Milch 512.
Kunz (J.), Hämatit 1145. — Magnetische Eigenschaften des Hämatits 1454.
Kunz (M. A.), siehe: Scholl (R.).
Kunz (R.), Bei der alkoh. Hefegärung entstehende Bernsteinsäure als Spaltungsprod. des Zuckers 418.
Kunz-Krause (H.) u. Richter (R.), Cyclogallipharate; Verh. der Cyclogallipharsäure zu $FeCl_3$ 1338.
Kurnakow (N.) u. Kusnezow (A.), Nariumcadmide 325. 869.
Kurnakow (N.), Puschin (N.) u. Podkopajew (N.), Legierungen von Pb mit Tl u. In 1248.
Kurnakow (N.) u. Shemtschushny (S.), Isomorphismus der K- u. Na-Verbb. 867. — Legierungen von Cu mit Ni u. Au 1727.
Kurnakow (N.) u. Shukowski (G.), Mercuride von Cs u. Rb 1173.
Kurssanow (N.), Derivv. des Phenylcyclohexans 1744. — Phenylierte Naphthene 1744.
Kurz (K.), Leitfähigkeit der Atmosphäre bei positiver u. negativer Ladung des Blattelektrometers 987.
Kusnezow (A.), siehe: Kurnakow (N.).
Kutscher (F.), Novain 153. 403. — Ignotin u. Carnosin 649. — Liebigs Fleischextrakt 1593. — s.: Ackermann (D.).
Kutscher (F.) u. Lohmann (A.), Pyridinmethylchlorid im menschlichen Harn; seine Beziehungen zu Tabak u. Kaffee 1058.
Kutscheroff (M.), s.: Kohlschütter (V.).
Kym (O.), Kondensationen mit Harnstoff 1631.

Laband (L.), siehe: Bergell (P.).
Labesse, Pfeilgifte 125.
de Laborderie, siehe: Freundler (P.).
Lacomme (L.), siehe: Galimard (J.).
Lacroix (A.), Umwandlung vulkanischer Gesteine in Tonerdephosphat durch Einw. physiol. Produkte 60. — Fumarolenprodukte der Vesuveruption, insbesondere arsen- u. bleihaltige Mineralien 61. — Zus. des Staukegels der Montagne Pelée 662. — Metavoltitlagerstätten 1348.
Lacroix (H.), Chininformiate 352.
Ladenburg (A.), Entwicklungsgeschichte der Chemie [1476].
Ladenburg (E.) u. Lehmann (E.), Versuche mit hochprozentigem Ozon 211.
Ladenburg (R.), Innere Reibung zäher Fll. u. ihre Abhängigkeit v. Druck 1236.
Ladoff (I.) u. Mac Naughton (J.), Metallelektrode für Bogenlampen 1471*.
Läwen (A.), Wrkg. von Cocain, Novocain, Alypin u. Stovain auf motorische Nervenstämme 182.
Lainé (E.), siehe: Muntz (A.).
L'Air Liquide, société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Verflüss. u. Trennung von Gasgemischen 1470*.
Laloue (G.), siehe: Charabot (E.).
Lamb (A. B.), Farbänderung von grün nach violett in Chromchloridlsgg. 527. — siehe: Michael (A.).
Lamborn (L. L.), Modern Soaps, Candles and Glycerin [144].

Lambrecht (R.), Einw. von H_2S auf Rosanilin u. phenylierte Rosaniline 725.
Lami (P.), Volumetr. Best. der Glucose 842.
Lampe (V.), s.: v. Kostanecki (S.).
Lampén (A.), Elektrolyt. Trennung von Sn u. As 1224.
Lamplough (F. E. E.), Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase 28.
Landini (G.), Einfluß des Formaldehyds auf die Drehung der Glucose; Multirotation 1320.
Landot (H.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Landrieu (P.), siehe Berthelot.
Lane (N. J.), Sich selbst füllende Bürette 1657.
Lang (G.), Eiweißverdauung u. Eiweißresorption im Magen des Hundes 860.
Lang (V.), siehe: Haitinger (L.).
Lang (W. R.), siehe: Baker (H. A.).
Langbein (G.), Handbuch der elektrolyt. Metallndd. [144].
Langbein (H.), Heizwert von Petroleumkoks 517. — Einfl. von H-haltigem O bei der Heizwertsbest. 756. 1554.
Lange (F.), siehe: Borchardt (L.).
Lange (K.), siehe: Meyer (R.).
Langheld (K.), siehe: Harries (C.).
Langmuir (I.), Dissoziation v. Wasserdampf u. von CO_2 bei hohen Temperaturen 6.
Langmuir (P.), s.: Carpenter (H. C. H.).
Lantelme (E.), s.: Naumann (A.).
Lanzenberg (A.), siehe: Bertrand (G.).
Laporte, siehe: Perot (A.).
Lapworth (A.), Derivv. des Cyandihydrocarvons u. Cyancarvomenthons 568. — s.: Barrett (E.); Clarke (R. W. L.).
Laske, siehe: Friedländer (P.).
Lassar-Cohn, Org.-chem. Arbeitsmethoden [200]. [1655].
Latkowski (J.), Einfluß d. Eiweißkörper des Blutserums a. d. Gefrierpunkt 1442.
Lauch (R.) u. Voswinkel (A.), Kondensationsprodd. bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff u. Formaldehyd 855*.
Laue (M.), s.: Krigar-Menzel (O.).
Lauk (E.), Gersten 812.
Laurent (J.), Nachweis der Saccharose u. der Glucoside in Loganiaceen 1339.
Lauterborn (R.), Biolog. Unters. des Rheines 1148.
Lavalle (F. P.), Indikannachweis i. Harn 194. — Traubenzuckerbest. mit stark alkal. Fehlingscher Lsg. 425.
Lavaux (J.), Konstit. v. Dimethylanthracenen 167.
Lavesson (H.), Best. der reduzierenden Stoffe im Harn 1642.
Law (H. D.), Elektrolyt. Redukt. v. aromat. Aldehyden 339. — Einfluß der Elektroden bei elektrolyt. Redukt. 340. — siehe: Chapman (A. C.).
Law (H. D.) u. Perkin (F. M.), Darst. v. Chromyldichlorid 1175. — Oxydation v. Benzol-KW-stoffen 1188.
La Wall (Ch. H.), Acetanilidhaltige H_2O_2-Lsgg. 748.
Lawrie (J. W.), Acetylidenverbb. 281.
Lawrow (D.), Wrkg. des Pepsins resp. Labferments auf konz. Lsgg. d. Prodd. der peptischen Verdauung der Eiweißkörper 1148.
Lazennec (I.), siehe: Moureu (Ch.).
Leach (F. P.), Pinennitrolamin 1040. — Pseudosemicarbid aus Pinen 1040.
Leathes (J. B.), Ausscheidung d. Harnsäure bei Tag und Nacht 415. — Ausscheid. von N, Kreatinin u. Harnsäure bei Fieber 1553.
Le Bas (G.), Beziehung zwischen den Atomvolumina organ. Verbb. an ihren Schmelzpunkten u. ihren Wertigkeiten 899. 1100.
Lebeau (P.), Bromchlorid 9. 526. — Einw. von F auf Cl; B. von HOCl 526. — Einw. von Cl auf Br 867. — Mangansilicid 936. — Silicierung des Cu 1394.
Lebedew (F. A.), s.: Nabokich (A. J.).
Lebedew (S.), Wrkg. von Oxalsäure auf Brauerei- und Preßhefe 1445.
Le Blanc (M.), Lehrbuch der Elektrochemie [200]. — Elektrolyt. Darst. von Chromsäurelsgg. 1605*.
Le Blanc (M.), Novotný (K.), Mündel, Spanier, v. Stritzky und Westin, Kaustizierung v. Na_2CO_3 u. K_2CO_3 mit Kalk 74.
Le Chatelier (H.), Archäologisch-keramische Unters. 1360.
Lecomte (O.), Verf., um die Fäden der Fasern in gemischten Geweben zu unterscheiden und zu zählen 310. — Persische Weine 981.
Ledebur (A.), Legierungen und ihre Anwend. für gewerbl. Zwecke [80]. — Handbuch der Eisenhüttenkunde [520].
Lederer (L.), Darst. von acetylierten Nitrocellulosen 433*.
Ledru, siehe: Freundler (P.).
Leduc (St.), Künstliches Wachstum 524.
Leemann (H.), s.: Grandmougin (E.)
Lees (F. H.) und Tutin (F.), Verwandlung v. Morphin u. Kodein in optische Isomere 352.
Leffmann (H.), Neue Reagenzien 372.
Léger (E.), Hordenin 483. 975. 1484. — Derivv. des Hordenins 1054. 1485.
Legros (P. A.), Krystallograph. Beurteilung der Butter 589.
Lehmann (C.), Wrkg. des Asparagins

auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper 127.
Lehmann (E.), Trennung von Farbstoffen durch Diffusion 861. — siehe: Ladenburg (E.).
Lehmann (K. B.), Hygien. und techn. Eigenschaften von Leinwand u. Baumwollgewebe 1161.
Lehmann (O.), Molukulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung 838. — Gestaltungskraft fließender Krystalle 604. — Flüss. Krystalle 1008. — Van der Waalssche Formel und Kontinuität der Aggregatszustände 1299. — Flüss. Krystalle u. Theorien des Lebens [1004].
Lehmann (P.), Dest. u. Siedepunktsbest. im Vakuum des Kathodenlichts [1716].
Lehmann (P.) u. Stadlinger (H.), Polarimetr. Best. d. Zuckerarten i. Honig 1555.
Lehnkering (P.), Best. des Fe in Eisenerzen 1458. 1640.
Lehr (H.), siehe: Thomae (C.).
Leiningen-Westerburg, Graf zu (W.), Best. des Fluor im Boden, Gesteinen, Pflanzenaschen, bes. bei Rauchschäden 505.
Leiser (H.), Rührer 770.
Leithäuser (G.), siehe: Warburg (E.).
Lelli (F. F.), Nachweis d. Natriumcarbonats in Milch mittels Aspirins 909.
Lemière (L.), Formation et recherche comparée des divers Combustibles fossiles [144].
Lemoine (G.), Katalytische Rkk. durch Holzkohle 1246.
Lemoult (P.), Verbrennungswärme und Konstitution von Azofarbstoffen 75. — Verbrennungs- u. Bildungswärme von Aminen 236. 1492. — Verbrennungs- u. Bildungswärmen cyclischer N-Verbb. 337. — Carbylamine u. Nitrile 408.
v. Lendenfeld (H.), Kondensation von Terephthalaldehyd mit Ketonen 341.
Lendrich (K.), Brenneraufsätze zur Erzielung von mehrteiligen Flammen 81.
Lenher (V.), siehe: Hutchins (E. B.). — siehe: Weidman (S.).
Lenher (V.) u. North (H. B.), Einw. von Thionyl- u. Sulfurylchlorid auf Se und SeO_2 928.
Lenher (V.) u. Wolesensky (E.), Selennitrid 1012.
Lenoble (E.), Berechnung d. Heizwertes von Brennstoffen 1150.
Lentz (F.), siehe: Fittig (R.).
Lenz (W.), App. für Mikrophotographie 317.
Lenze (W. J.), Essigbildner 515. 912. 1158.
Leo (H.), Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere 183.
Lepetit (R.), Gerberei und Gerbstoffextrakte 855.
Lépine (R.) u. Boulud, Glucosurie ohne Hyperglucämie 367.
Lepoutre (L.), siehe: Kellner (O.).
von Lerch (F.), Strahlung v. Thorium A 936.
Leroux (A.), siehe: Friedrich (K.).
Leroux (H.), siehe: Jungfleisch (E.).
Leroy (L.), Berechnung der relativen Mittel bei der Kontrolle in d. Zuckerfabrik 511.
Lespieau, Synthese des natürl. Erythrits 948.
Lessing (A.), Diffusion von elektrolytisch entwickeltem H durch Pd 932.
Leturc (E.), Extraktionsapp. zur Best. des Fettes in der Milch 1069.
Leuchs (F.), o-Nitroanilin 1190.
Leuds (H.) und Splettstösser (O.), δ-Chlor-γ-valerolacton etc. 585.
Leuze (W.), Milchhygiene 498.
Levallois (F.), siehe: Chabrié (C.).
Levene (P. A.), siehe: Mandel (J. A.).
Levene (P. A.) u. Mandel (J. A.), Nucleinsäure der Spermatozoen des Maifisches 854.
Levene (P. A.) u. Rouiller (C. A.), Best. des Tryptophans in den Spaltungsprodd. des Eiweißes 1461.
Leverkus (O.), siehe: Schroeter (G.).
Levi (M. G.), Drehung des Quarzes bei der Temperatur der fl. Luft 291. — siehe: Nasini (R.).
Levi (M. G.) u. Ageno (F.), Elektrolyt. Oxydation in Ggw. von Fluorionen 212. 526.
Levi (M. G.) u. Migliorini (E.), Zers. der Persulfate 822.
Levi (M. G.) u. Voghera (M.), Elektrolytische B. der Hyposulfite 322.
Levin (L.), Beseitigung der bei der Zellstoffabrikation etc. auftretenden üblen Gerüche 438*.
Levin (M.), Aktinium 1024. — Uranium und Aktinium 1389.
Lévy (L.), Gesetze der Immunität in der Praxis 677.
Levy (L. H.), siehe: Foote (H. W.).
Levy (R.), Differentialdiagnost. Studien über Pneumokokken u. Streptokokken 1211.
Lewes (V. B.) u. Braune (J. S.), Service Chemistry [1282].
Lewin (W.), siehe: Sachs (Franz).
Lewinsohn (K.), Myrrhenöl 48.
Lewis (G. N.), Gleichgewicht d. Deaconprozesses 73.
Lewisson (L.), siehe: Clauß (F.).
Lewkonja (K.), Legierungen von Pb mit Thallium 941.

Lewkowitsch (J.), Theorie des Verseifungsprozesses 330. — Chrysalidenöl 430. — Best. von Paraffin im Unverseifbaren animalischer Fette 996.
Ley (H.) u. Krafft (P.), Anomale Metallsalze der Oxyamidine etc. 884.
Ley (H.) u. Werner (F.), Farbige, komplexe Metallsalze der Säureimide 885.
Leys (A.), Einw. von Mercuriacetat in Eg.-Lsg. auf d. Fettsäuren mit Äthylenbindungen 1784.
Liddle (L. M.), siehe: Eldredge (C. G.).
v. Liebermann (L.), Hämagglutination und Hämatolyse 1750.
von Liebig (Hans), Abkömmlinge des m-Tetra-2,6-dioxytritanols 892.
Liebig (R.), Entnicotinisierung v. Tabak 919*.
Lienau & Co., siehe: Chemische Fabrik Uerdingen, Lienau & Co.
Lienau (D.) u. Stutzer (A.), Einfl. der in den unteren Teilen der Halme von Hafer enthaltenen Mineralstoffe auf die Lagerung der Halme 289.
Liesche (O.), siehe: Beckmann (E.).
Liese (K.), siehe: Haber (F.).
Liesegang (R. E.), Entstehung v. Krystallen 1453.
Lifschütz (J.), Oxydat. des Cholesterins. Oxycholesterine, Cholansäure 627.
Lilienfeld (L.), Darst. von Indoxyl u. Homologen 485*.
Lillie (R. S.), Beziehung der Ionen zu kontrakt. Prozessen. Wrkg. v. Salzlsgg. auf das Cilienepithel v. Mytilus edulis 490.
Linck (G.), Orthoklas aus Dolomit 986.
Lind (S. C.), siehe: Bodenstein (M.).
Linde (O.), Repetitorium der Pharmakognosie [80].
Lindemuth (H.), Ggw. von Atropin in Kartoffelknollen inf. Transplantat. 282.
Lindenbaum (E.), s.: Naumann (A.).
Lindsey (C. R.), Brookit im Eisenstein 659.
Lingner (R. A.), Feste Kondensationsprodd. aus Copaivabalsam 1560*.
Linke (F.), Ionengehalt u. Radioaktivität der Luft auf dem Ozean 841.
Linkmeyer (R.), siehe: Thiele (E.).
Lintner (C. J.), Malze m. abnorm langer Verzuckerungszeit 312. — Best. des Stärkegehaltes der Gerste durch Polarisation 1078.
Linzel (H.) u. Bischoff (C.), Herst. eines alkoholfreien Getränkes aus vergorener Fl. mittels Vakuums 1515*.
Lipin (W.), Kupfer im Eisen 851.
Lippmann (E.) u. Fritsch (R.), Anthracenreihe 1042.
v. Lippmann (E. O.), V. v. Vanillin 281. — Rübenzuckerfabrikation 771.
Littlebury (W. O.), s.: Pickard (R. H.).
Ljubawin (N.), Techn. Chemie [1716].
Ljungdahl (M.), siehe: Bang (I.).
Lobeck (M.), siehe: Bülow (C.).
Lobeck (O.), Himbeerrohsäfte u. Himbeermarmeladen 1213.
Lockemann (G.), Beleuchtungstabellen 772. — siehe: Beckmann (E.).
Lodge (O.), Dichte des Äthers 1374.
Lodge (R. W.), Assaying and Metallurgical Laboratory Experiments [1232].
Löb (A.), Unters. von BaO_2 587.
Loeb (J.), Einfluß der Befruchtung u. Zahl der Zellkerne auf die Säurebild. im Ei 181. — Giftigkeit einer reinen NaCl-Lsg.; ihre Entgift. durch K u. Ca 183. — Künstl. Parthogenese; Befruchtungsvorgang [200].
Loeb (L.), Blutgerinnung 1276.
Loeb (O.) u. Michaud (L.), Verteilung des Jods bei tuberkulösen Tieren 1276.
Löb (W.), Auf- u. Abbau des Zuckers in der Natur 1803.
Löffler u. Kerp (W.), Reinigung der Kanalisationswässer in einer biolog. Kläranlage 1159.
Löffler (K.) u. Grosse (A.), 3-Methylconidin etc. 1431. — Synthese des Conidins 1433.
Löffler (K.) u. Grunert (H.), Spaltung des Phenyl-α-picolylalkins in optischaktive Komponenten 1434.
Löffler (K.) u. Plöcker (Ph.), 2-Äthylconidin u. einige Piperidinbasen 1429.
Löhnis (F.), Milchsäurebakterien 1346.
Löhnis (F.) u. Parr (A. E.), Bakteriolog. Bodenunters. 585.
Lönnqvist (B.), Magensaftabsond. 359.
Loevenhart (A. S.), Koferment der Lipase 1209. — An der Hydrolyse von Estern sich beteiligende tierische Enzyme 1343.
Loevenhart (A. S.) und Peirce (G.), Hemmungswert des Fluornatriums auf die Wrkg. der Lipase 1209.
Loevenhart (A. S.) u. Souder (C. G.), Einfluß der Galle auf die Hydrolyse v. Estern durch Pankreassaft 1342.
Loew (O.), Chem. Energie der lebenden Zellen [144].
Löwe (F.), Handspektroskop 1610.
Löwenstein (L.), App. zur Analyse von Gasgemischen durch Diffusion 917*.
Loewenstein (S.), Amylenhydratvergiftung 184.
Loewinson-Lessing (F.), Petrographische Unterss. im Kaukasus 1147. — Petrograph. Exkursion auf den Tagil 1147.
Loewinson-Lessing (F.) u. Shemtschushny (S.), Porphyrartige Struktur u. Eutektik 1217.

Loewy (A.), Störung des Eiweißabbaues durch HCN 1345.
Loewy (A.) u. Neuberg (C.), Cystinurie 888.
Lohmann (A.), siehe: Kutscher (F.).
Lohmann (W.), Zeemansches Phänomen 1011.
Lohmeyer (J.), Bandenspektren v. $HgCl_2$, $HgBr_2$ u. HgJ_2 896.
Loimaranta (L.), Messung unzugänglicher Potentiale durch Potentialvermittler 686.
London (E. S.), Resorptionshund u. Resorptionsverss. 127. — Pylorusfistelhund; Gastrolipase 415. — siehe: Abderhalden (E.).
London (E. S.) u. Polowzowa (W. W.), Eiweiß- u. Kohlehydratverdauung im Magendarmkanal 126.
Long (J. H.), Elemements of General Chemistry [200]. — Elementary Analytical Chemistry [200]. — Peptische Verdauung der Caseine 1278. — Gewichtszunahme bei der Hydrolyse von Casein 1802.
Loose (O. E.), Klinischer Wert des Cystopurins 488.
Lorentz (H. A.) u. Schmidt (G. C.), Differential- u. Integralrechnung [1655].
Lorenz (C. F.), Wrkgg. der elektr. Entladung auf die Acetylenflamme 1080.
Lorenz (M.), Darst. von eiweißreichem Brot 918*.
Lorenz (R.) u. Kalmus (H. T.), Leitvermögen von geschmolzenen Salzen 1659. — Best. der inneren Reibung von geschmolzenen Salzen 1659.
Lorenz (R.) u. Ruckstuhl (W.), Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschm. Salzpaares 387.
Losanitsch (S. M.), Grenzen des period. Systems [144]. [1232].
Lovelace (B. F.), siehe: Morse (H. N.).
de Loverdo, Einfl. d. Temperatur u. Feuchtigkeit auf die Konservierung der Eier 746.
Low (A. H.), Best. von Sb u. As in Erzen etc. 505. — Technical Ore Analysis [1655].
Low (W. H.), Best. v. Sb u. Sn in Babitt- u. Letternmetall 991.
Lowry (T. M.), Osmot. Druck vom Standpunkt der kinet. Theorie 1376.
Lublin (J.), Dinitrile u. Amylnitrit 470.
Lucion (R.) u. de Paepe (D.), Analyse des wasserfreien NH_3 1807.
Luck (K.), Reduzierendes Ätzverf. auf Färbungen von Thioindigorot u. Indigoblau 1161.
Luckow (C.), Gewinnung schwer löslicher Verbb. der destillierbaren Schwermetalle 1168*.
Ludewig (W.), siehe: Jordis (E.).
Ludwig (E.), Panzer (Th.) u. Zdarek (E.), St. Rupertusquelle 61.
Ludwig (W.), Best. der Rohfaser in Cellulose u. Kakao 670. — Beurteilung v. Marmeladen 836.
Ludwinowsky (S.) u. Tambor (J.), 1-Oxy-3-methylflavon 266.
Lücker (E.), Löffelkrautspiritus 368.
Luedicke (H.), Herst. von Torfbriketts 914*. 1517*.
Lührig (H.), Nachweis von Cocosfett in Butter 136. — Fruchtsaft-Statistik 984. — Grundwasserverschlechterung in Breslau 1710.
Lührig (H.) u. Becker (W.), Best. des Mn im Trinkwasser 1287.
Lührig (H.) u. Blasky, Mn im Grundwasser der Breslauer Wasserleitung; Abscheidung des Mangansulfats aus demselben 1466.
Lührig (H.) u. Sartori (A.), Beurteilung des Wassergehaltes in Brühwürstchen 1448.
Lüken (G.), siehe: Koch (A.).
Lüppo-Cramer, Verhalten v. Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhalogenide 1098.
Luginin (W.) u. Kablukow (I.), Bei der Addition von Br an ungesätt. Verbb. freiwerdende Wärmemenge 410.
Lukomnik (J.), Plasteine 1277.
Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz (A.), SO_2-Verbb. der entwickelnden Basen als Entwickler 546. — Photographische Forschungen 912.
Lummer (O.), Inversionstemperatur der Luft 927. 1012.
Lumsden (J. S.), Flüssigkeitsvolumen gelöster Stoffe 1088.
Lundén (H.), Amphotere Elektrolyte 605. — Beziehung zwischen Affinitätskoeffizienten u. Hydrolyse der Salze der Isonitrosoketone 1801.
Lundén (H.) u. Tate (W.), Toluolregler; Schüttelvorrichtung für Thermostaten 522.
Lunge (G.), Vorgänge im Gloverturm u. den Bleikammern 1291. — Probleme der angewandten Chemie 1760. — Schwefelbest. im Pyrit 1806.
Lunge (G.), Suter (M.) u. Klaye, Kollodionwolle 947.
Lunt (J.), Europium in Sternen 1723.
de Lury (R. E.), Geschwindigkeit der Oxydation von arseniger S. durch Chromsäure 1484. — Induktion der Rk. zwisch. Chromsäure u. NJ durch arsenige Säure 1484.

Luther (A.), Methylenverbb. etc. der m-Dioxybenzole 547.
Luther (R.), Katalyse 444.
Lux (J.), Egalisierverf. für Glühkörper aus W u. Mo 1718*.

Maass (E.) u. Hildebrandt (A.), Reduktion des Metanicotins mit Na u. A. 51.
Maben (Th.), Adrenalin 1589.
Macadie (W.), Analyse photographischer Entwickler 1644.
Macchia (P.), Wärmeleitvermögen bei gewöhnl. u. tiefen Temperaturen 607.
Machan (K.) u. Neumayer (V. L.), Automat. Waschapp. f. Filterndd. 1005.
Mc Connan (J.), Disalicylamid 1199.
Mc Connan (J.) und Marples (M. E.), Benzoylderivate des N-Methylsalicylamids 1199.
Mc Crae (J.), Nicotin in südafrikan. Tabak 580.
Mc Crea (R. H.), Ableitung aus der Van der Waalschen Formel 924.
McCrudden (F. H.), Zus. des Knochens bei Osteomalacie 487. — Einfluß der Kastration auf den Stoffwechsel bei Osteomalacie 888.
McDaniel (A. S.), s.: Kahlenberg (L.).
McDole (G. R.), siehe: Alway (F. J.).
Mac Farlane (H. B.), Standard Reduction of Gases [1282].
Mach (F.), Best. der Phosphorsäure in Düngemitteln 1457.
McIntosh (J. G.), Ursprung des Gagats 659.
Mc Laurin (R. D.), s.: Jackson (C. L.).
Mc Leod (A. F.), Aldol, Pentaerythrose u. Einw. von Kupferacetat auf die Hexosen 705.
Mc Leod (J.), Wiederverteilung des N bei der Kohlendest. 1469.
Mc Master (L.), siehe: Jones (H. C.).
Mc Millan (A.), siehe: Patterson (T. S.).
Mac Naughton (J.), s.: Ladoff (J.).
Maddocks (W. H.), siehe: Radcliffe (L. G.).
Madelung (E.), Durchschlagsfähigkeit hoher Vakua 1287.
Madsen (E. H.), Herapathitrk. 673. — Kondens. von Aldehyden mit Phenolcarbonsäure 1822.
Magli (G.), siehe: Piutti (A.).
Magne (H.), siehe: Kaufmann (M.).
Magnus (R.), Stopfende Wrkg. des Morphins 56.
Magnus-Levy (A.), Paarung der Glucuronsäure mit opt. Antipoden 552.
Magnusson (J. P.), Gleichgewicht zwischen NH_3 u. H_2S 1240.
Magri (G.), Radioaktivität des Thermalschlammes aus den Bädern von Lucca 661. — Anorgan. Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen 1381.
Magri (G.) u. Ercolini (G.), Trennung des Fe von Ti u. Al; Anwendung der Membran zur elektrolyt. Analyse 1705.
Mahin (E. G.), Best. der Gesamt-Arsensäure in London Purple 66.
Mahrenholtz (A.), Agrikulturchemische Übungen [200].
Mailhe (A.), siehe: Sabatier (P.).
Maire (M.), siehe: Blaise (E. E.).
Maitland, siehe: Haber (F.).
Makowezki (A.), Analyse der Metalle der ersten Gruppe in Ggw. von Mg 802.
Makowka (O.), Verh. von Edelmetallen gegen Acetylen 1075. — siehe: Erdmann (H.).
Malacarne (M.), Nachweis der empyreumatischen Substanzen im Essig 994. — siehe: Calvi (G.).
Malagnini (G.), siehe: Rimini (E.).
Malclès (L.), Feste Dielektrika 786.
Malcolm (H. W.), Durch elektr. Endosmose in Kolloiden erzeugte Doppelbrechung 821.
Malengreau (F.), Dibutylcarbinol 1898.
Malfatti (H.), siehe: Konschegg (A.).
Malfitano (G.) u. Michel (L.), Kryoskopie von kolloid. Lsgg. des Ferrihydrochlorids 895.
Malin-Punkalaidun (A.), Unters. von reifen u. unreifen Mohnkapseln auf Alkaloide 1057.
Mallison (H.), siehe: Wallach (O.).
Malvezin (Ph.), Prüfung der Weine in bezug auf ihr Altern 518.
Malyschew (B.), siehe: Antonow (G.).
Malzac (M.), Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben 1768*.
Manaresi (A.), siehe: Plancher (G.).
Manchot (W.) u. Zechentmayer (K.), Ferroverbb. des NO 608.
Mancini (St.), Diagnose der Leberinsuffiziens 1064.
Mandel (J. A.), siehe: Levene (P. A.).
Mandel (J. A.) u. Levene (P. A.), Glucothionsäure in Leukocyten 1687.
Mann (E. A.), Handelsquelle für Alkohol 311.
Mann (E. A.) u. Stacy (C. E.), Best. der höheren Alkohole 761. — Unters. von Handelsspirituosen 1642.
Mann (K.), Butterersatzpräparate 1474*.
Mann (O.), Erzgebirgische Zinnerzlagerstätten 499.
Mannich (C.), Kondens. des Cyclohexanons 563. — Triphenylen 564.
Mansfeld (J.), siehe: Scholl (R.).
Maraldi (G.), Jodjodkaliuminjektion mit Guajacol 1450.
Marchand (H.), siehe: Kayser (E.).

Marchetti (G.), siehe: Angeli (A.).
Marchis (L.), Leçons sur la production et l'utilisation des Gaz pauvres [200].
Marchlewski (L.), Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode 673. — Chlorophyll und Blutfarbstoff 1044.
Marchlewski (L.), Matejko (L.), Korczyński und Koźniewski, Natürl. Farbstoffe 1260.
Marckwald (W.), Uranerze aus Deutsch-Ostafrika 369.
Marckwald (W.) und Paul (D. M.) Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-aktiven Verbb. 246.
Marcusson (J.), Best. des Flamm- und Brennpunktes v. Schmierölen im offenen Tiegel 196.
Marcusson (J.) u. Schlüter (H.), Best. v. Paraffin in Ozokerit u. Ceresin 1356.
Maréchal (C.), Le sucre et les plantes saccharifères [80].
Margosches (B. M.), Silbermonochromat 11. — Konstit. der Alkalisalze des Phenolphthaleins; Verhalten des Phenolphthaleins gegen konz. Alkalilaugen 1128.
Marie (M. C.), Manuel de manipulations d'Elektrochimie [599].
Marino (L.), siehe: Angeli (A.).
Markownikow (W.) u. Smirnow (W.), Derivv. des β-Methylcyclohexanons 1407.
Marples (M. E.), siehe: Mc Connan (J.).
Marpmann (G.), Nahrungs- und Genußmittel [1372]. [1716].
Marquart (L. C.), Gefährl. Kaliumchlorat 1566.
Marquis (R.), Hydroxamsäuren 633.
Marshall (H. T.), siehe: Bacon (R. F.).
Marshall (J.), siehe: Dimroth (O.).
Marsmann (G. E.), Gewinnung von trockenem Milcheiweiß 918*.
Marsson, Biolog. Unters. des Rheines 1148.
Martinelli (M.), s.: Mascarelli (L.).
Martinsen (O.), siehe: Stoermer (R.).
Marx (F.), siehe: Neuberg (C.).
Marx (H.), siehe: Fischer (Franz).
Marx (K.), siehe: Meyer (R.).
Mascarelli (L.), Verh. von Benzaldehyd bei Ggw. von Jodobenzol unter der Einw. des Lichts 33. 884. — Zwei Formen von HgJ_2 868.
Mascarelli (L.) und Martinelli (M.), Kryoskop. Verh. der in Ameisensäure gelösten Jododerivv. 1322.
Maschinenfabrik Bremer, Inhaber H. Bremer, Bogenlampe mit Fluorsalze und Strontiumverbb. enthaltenden Elektroden 1471*.
Maschinenfabrik F. H. Meyer, Verdampfung von Fll. 1517*.
Maschmeyer jr. (A.), Darst. von Veilchenriechstoffen aus Citral 196.
Mason (W. P.), Examination of water [1232].
Massenez (K.), siehe: Fischer (Franz).
Masson (O.) u. Richards (E. S.), Hygroskop. Wrkg. von Baumwolle 594.
Massot (W.), Faser- und Spinnstoffe 1557.
Mastbaum (H.), Fettspaltendes Enzym der Colanuß 978. — Aufschließkolben für stoßende Substanzen 1297.
Matejko (L.), siehe: Marchlewski (L.).
Mathers (F. C.), Atomgewicht des Indiums 1390.
Matignon (C.), Thermochemie des Neodyms 698.
Matignon (C.) u. Delépine (M.), Thoriumchlorid, -oxychlorid, -hydrür und -nitrid 1022.
Matthes (H.), Wert der Rohfaserbest. zur Beurteilung des Kakao 670.
Matthes (H.) u. Rammstedt (O.), Wertbest. der narkotischen Extrakte 308. — Verwendbarkeit von Pikrolonsäure zur Wertbest. narkotischer Drogen, Extrakte u. Tinkturen 1812.
Matthes (H.) u. Rohdich (O.), Best. der Rohfaser; Versuche mit Cellulose und Kakao 375.
Matthes (O.), siehe: Kiliani (H.).
Mattisson (K.), siehe: Holmberg (B.).
Mattson (G.), Pyrenets Konstitution och Genesis [684].
Matuschek (J.), Umsetzung von $BaCl_2$ und $NaNO_3$ 1385.
Matzuda, siehe: Saito (K.).
Maurenbrecher (A. D.), Diphenylhydrazone von Aldehyden 18.
Maurenbrecher (A. D.) u. Tollens (B.), Kohlehydrate des Kakaos 53. — Kohlehydrate der Teeblätter 54.
Mauritz (Th.), Entwässern von Rübenschnitzeln 440*.
Mauthner (F.), Darst. der Arylsulfide 29.
Mayeda (M.), Wrkg. von Alkalien, Li-Salzen u. Li-haltigen Wässern auf die Magensaftsekretion 577. — Nachw. des Tryptophans u. Phenylalanins 1555.
Mayer (C.), Gewinnung des Kochsalzes in der Türkei 74.
Mayer (H.), Herst. und technische Verwend. der Formaldehydharze 314.
Mayer (M.) u. Altmayer (V.), B. von NH_3 bei der trockenen Dest. der Steinkohle 853.
Mayer (M.) u. Kleiner (E. G.), Härtebest. im W. 1704.
Mayer (P.), Physiol. Verhalten von Inosit 578. — siehe: Neuberg (C.).
Mayer-Karlsbad (P.), Vergärbarkeit von Methylglyoxal 581.
Mays (K.), Enzyme des Pankreas 1143.

Mazzucchelli (A.), Quantitat. Fällung des Uranperoxydes 303. 304.
Mazzucchelli (A.) und Barbero (C.), Elektrolyt. Potentiale v. Peroxyden 1310.
Meade (R. K.), Portlandzement [1296].
Mebus (A.), siehe: Erban (F.).
Mech (H.), Kondens. der o- u. p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton 245.
Medicus (L.), Einleitung in die chem. Analyse [200].
Meerburg (P. A.), Hydrogel von Cr_2O_3, CrO_3 1308.
Meerwein (H.) u. Schroeter (G.), Nitrierung der β-Phenylglutarsäure 1624.
Mees (C. E. K.), siehe: Sheppeard (S. E.).
Meier (H.), Wrkg. des Arecolins auf den Organismus 578.
Meigen (W.), siehe: Fromherz (K.).
Meisenburg (K.), siehe: Hantzsch (A.).
Meisenheimer (J.), siehe: Buchner (E.). — A. Mayers Lehrbuch der Agrikulturchemie [599].
Meldola (R.), Trinitroacetaminophenol 715.
Melentjeff (W.), Vermeidung der B. von Acetylenkupfer an Acetylenentwicklern aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen 78*.
Meltzer (S. J.) u. Auer (J.), Wrkg. des Ergotins auf Magen u. Darm 416. — Wrkg. der Mg-Salze auf die Peristaltik des Magendarmkanals 575.
Mendel (L. B.), siehe: Osborne (T. B.).
Mendel (L. B.) und Bradley (H. C.), Physiologie der Mollusken 413.
Mendel (L. B.) u. Underhill (F. P.), Physiolog. Wirkung und Metabolismus der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure 490.
Menschutkin (B.), Molekulare Verbb. von $CaCl_2$ 329. — Krystallalkoholate 871. — Hydrate von $MgBr_2$ u. MgJ_2; Verbb. mit Anilin und Phenylhydrazin 880. 1190. — Verbb. v. $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen 1197. 1742. — Verbb. von $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Säurederivaten 1534. — Einw. von Fettsäuren auf Ätherate; Verbb. von $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit einbas. Fettsäuren 1733. — Verbb. von $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Derivv. der Kohlensäure 1736.
Menschutkin sen. (N.), Geschwind. von chem. Umsetz. in den Polymethylenreihen 384.
Merck (E.), Kondensationsprodd. aus Gerbsäure u. Formaldehyd 141*. — Derivv. des Berberins 435*. — Pyrimidinderivv. 518*. — Imprägnierung von Baumwollstoffen mit Methylenditannin 916*. — Darst. von H_2O_2 1082*. 1083*. — 5-Dialkyl-2 thio-4,6-dioxypyrimidine 1648*.
Merk (B.), Perkolation durch Osmose 524.
Merkel (E.), siehe: Schlegel (H.).
Merunowicz (J.) u. Zaleski (J.), Reduktion der Derivv. des Blutfarbstoffes mittels Zn u. HCl 1499.
Meth (R.), Darst. von optisch-aktivem Butylalkohol 942.
Metschnikow (E.), Gesäuerte Milch 1211.
Mettler (E.), siehe: Briner (E.).
Meunier (L.) u. Desparmet (E.), Rkk. des Natriumamids 1101.
Meußdörffer (E.), siehe: Busch (M.).
Mewes (R.), Luftverflüssigung u. Sauerstoffgewinnung 1470*.
Meyer (A.), Botanische Praktika [599].
Meyer (A.) u. Schmidt (E.), Wanderung der Alkaloide aus dem Pfropfreise in die Unterlage 1436.
Meyer (D.), siehe: Schneidewind (W.).
v. Meyer (E.), Dinitrile u. Amylnitrit 472.
Meyer (Edgar), Absorption der α-Strahlen von Radiotellur in Metallen 1013.
Meyer (F. H.), siehe: Maschinenfabrik F. H. Meyer.
Meyer (G.), siehe: Himstedt (F.).
Meyer (G. C.), Phosphorwolframsäure als Reagens auf K 909.
Meyer (G. M.), Ra im tierischen Organismus; Ausscheidung von Ba 1443.
Meyer (Hans), Alkylierung der Pyridone 349. — Disubstituierte Acetessig- und Malonsäureester 401. — Darst. v. Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan 1118. — Darst. von Amiden substituierter Malon- u. Acetessigsäuren 1248. — Sterische Behinderungen bei alkylsubstit. Cinchoninsäuren 1264. — Alkylwanderungen in der Pyridinreihe 1265. — Verkettung aromat. Aminosäuren 1493.
Meyer (Hans) u. Turnau (R.), Einw. v. Thionylchlorid auf Chinaldinsäure 1588.
Meyer (Julius), Leichtfl. Legierungen 529. — Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole 1776.
Meyer (Julius) u. Eggeling (H.), Thiosulfate 1482.
Meyer (Kurt), Verh. des Acetylglucosamins im Tierkörper 491.
Meyer (L.), Grundzüge der theoret. Chemie [600].
Meyer (L. F.) u. Rietschel (H.), Glykokollabbau bei Ernährungsstörungen des Säuglings 1064.
Meyer (P. Ch. E.), Darst. von Zinkhydroxyd 76*.
Meyer (R.), Jahrbuch der Chemie [144]. — siehe: Stark (J.).

Meyer (R.) u. Glikin (J.), Redukt. des Phenolphthaleinoxims 1417.
Meyer (R.) und Lange (K.), Verh. der Phthaleinanilide zu hydrierend. Agenzien 1417.
Meyer (R.) u. Marx (K.), Phthaleinsalze 1414. — Selbstkondens. des Resorcins 1416.
Meyer (R.) u. Pfotenhauer (H.), Brenzcatechinphthalein 1415. — Austausch aromatischer Komplexe 1415.
Meyer (Theodor), Fabrikat. von Sulfat u. HCl 428. [1296].
Meyerheim (G.), siehe: Diels (O.).
Meyerhoffer (W.), Gleichgewichte der Stereomeren [600].
Meyerhoffer (W.) u. Van't Hoff (J. H.), Krystallis. Calciumborate 935.
Mezger (R.), siehe: Schmidt (J.).
Michael (A.), Van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre 1025.
Michael (A.) und Hartman (R. N.), Hexyljodid aus Mannit 795.
Michael (A.) u. Lamb (A. B.), Isomerie der Äthylcumar- u. der Äthylcumarinsäure 634.
Michaelis (A.), Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit [200].
Michaelis (A.), Kotelmann (P.) und Drews (A.), 3-Pyrazolone 734.
Michaelis (A.), Rassmann (W.), Dorn (H.), Hadank, von der Hagen (Th.) u. Wrede (H.), 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon 1045.
Michaelis (A.) u. Remy (E.), Darst. des 1-Phenyl-3-pyrazolons 1208.
Michaelis (L.), s.: Fleischmann (P.); Rona (P.).
Michaelis (L.) und Pincussohn (L.), Kolloidumhüllung. Ultramikroskopische Beobachtungen 820.
Michaelis (L.) u. Rona (P.), Entfernung von Kolloiden aus ihren Lsgg.; Enteiweißung von Blutserum 356. — Löslichkeit von Albumosen und Fermenten 1634.
Michaud (L.), siehe: Loeb (O.).
Micheels (H.), Einfl. der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze 579.
Micheels (H.) u. De Heen (P.), Reizwrkg. von Mischungen kolloidaler Lsgg. auf die Keimung 1441.
Michel (L.), V. von Chrysolith 753. — siehe: Malfitano (G.).
Michels (A.), siehe: Kötz (A.).
Micklethwait (F. M. G.), siehe: Morgan (G. T.).
Mieg (W.), siehe: Willstätter (R.).
Mielck (J.), siehe: Rupp (E.).
Mieli (A.), siehe: Bargellini (G.).
Migliorini (E.), siehe: Levi (M. G.).
Mihr (F.), Unters. von Misch- u. Abfallsäuren der Pulver- u. Sprengstoffabrikation 1708.
Milbauer (J.), Oxydation von H durch H_2SO_4 982. — Synthese des H_2S 1012. — Oxydat. von Rohrzucker mit H_2SO_4 1457.
Milbauer (J.) u. Slavík (F.), Tetramethyliumplatincyanür 1189.
Miller (W.), Zeemaneffekt an Mn u. Cr 1828.
Miller (W. G.), Lagerstätten von Silber u. Kobaltnickelarseniden 1509.
Miller (W. L.), Mechanismus induzierter Rkk. 1485.
Millochau (G.), siehe: Féry (C.).
Millosevich (F.), V. von Azurit; B. natürlicher Kupfercarbonate 582.
Milobendzki (T.), Jodometr. Titerbest. von $KMnO_4$ 665.
Minerva (S.), siehe: Abati (G.).
Minet (A.), Atomgewichte als Funktionen ihres Platzes in der Reihe ihrer wachsenden Werte 1087.
Miškovsleý (O.), Bierkrankheiten verursachende Sarcinen 836.
Misling (F.), Automat. Heber 591.
Möhlau (R.) u. Adam (R.), Einfluß der C-Doppelbindung auf die Farbe v. Azomethinverbb. 106.
Möller (J.), Lehrbuch der Pharmakognosie [600].
Möller (W.), siehe: Schucht (L.).
Mörner (C. Th.), Organ. Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts 1140.
Moeser (L.), siehe: Naumann (A.).
Mohr (E.) u. Köhler (F.), Acetylierung der Anthranoylanthranilsäure 1325.
Mohr (L.), siehe: Baumstark (R.); Bönninger (M.).
Mohr (O.), Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Unters. von Bierwürzen 72. — Eintauchrefraktometer 1455.
Moir (J.), Best. des Halogens 299. — Derivv. des Diphenols 344. — Benzidinchromat etc. 344.
Moissan (H.)†, Dest. von Ni u. Co 1243. — Im Schwefel enthaltene Gase 1613. — Platinamalgam 1664. — siehe: Clarke (F. W.).
Moissan (H.) u. Watanabe (T.), Dest. der Legierungen von Ag mit Cu, Sn oder Pb 702.
Moldenhauer (F.), Vereinigung v. Glasstücken in galvanisch erzeugten Metallumrahmungen 142*.
Moldenhauer (W.), Einw. von O und Wasserdampf auf $MgCl_2$ 215.

Molina (R.), Esplodenti e modo di fabbricarli [684].
Mollard (J.), siehe: Vignon (L.).
Moltschanow (T.), Krystallform des 1-1,2-Diphenyl-3-bornylimidoxanthids 1205.
Monckman (J.), System der Elemente, das auf den Atomvolumina und den Verbb. basiert 685.
Mond nickel company (The), Behandlung von Nickelerzen etc. mit CO 917*.
Montagne (P. J.), Beckmannsche Umlagerung bei den aromatischen Oximen 474. — Umwandlung des 4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolins in symmetr. 4,4',4'',4''' - Tetrachlortetraphenyläthan 475. — Umwandlung von α-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin in β-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin 477. — Violettfärbung v. Glas durch Sonnenlicht 1769.
Moodie (A. M.), siehe: Irvine (J. C.).
Moody (S. E.), Hydrolyse von NH_4-Salzen in Ggw. v. Jodiden u. Jodaten 393. 695. — Jodometr. Best. v. $Al(OH)_3$ und freier S. in Aluminiumsulfat und Alaunen 760.
Moore (T. S.), siehe: Sidgwick (N. V.).
Morand, siehe: Cerbelaud.
Morawitz (P.) u. Bierich (R.), Pathogenese der cholämischen Blutungen 185.
Morel, siehe: Chavassieu.
Morel (A.), siehe: Hugounenq (L.).
Morgan (G. T.) u. Cahen (E.), Ce-Salze organ. SS. 1789. 1790.
Morgan (G. T.) u. Micklethwait (F. M. G.), Einfluß der Substitution auf die B. der Diazoamino- u. Aminoazoverbb.; teilweise methylierte 4,6-Diamino-m-xylole 1403.
Morgan (J. L. R.), Physical Chemistry for Electrical Engineers [80].
Morgan (W. C.), Qualitat. Analyse [1372].
Morgen (A.), Beger (C.) u. Westhausser (F.), Einfl. der nichteiweißartigen N-Verbb. der Futtermittel auf die Milchproduktion 907. — Einfl. des Proteins auf die Milchproduktion; Stärkewert und Milchertrag 1452.
Morgenroth (J.) u. Rosenthal (O.), Toxinmodifikationen 575.
von Morgenstern (F.), Solaningehalt der Kartoffeln; Einfl. der Bodenkultur auf die B. von Solanin 903.
v. Morgenstern (F.) u. Wolbring (W.), Nachweis von Cocosfett in Butter 995.
Morisse (L.), Gewinnung haltbarer, versandfähiger Milchsäfte v. Gummiarten 143*.
Morosow (N.), Krystallisationswasser 1718.
Morozewicz (J.), Trennung des K vom Na als Chloroplatinate 1512.
Morse (H. N.), Frazer (J. C. W.) und Lovelace (B. F.), Osmot. Druck und Gefrierpunktserniedrigung v. Glucoselsgg. 1536.
Morterud (E.), Wiedergewinnung v. Gas u. Wärme bei der Sulfitcellulosefabrikation 1475*.
Morton (D. A.), Best. von Benzol im Leuchtgas 509.
Moscati (G.), Verh. der in dem Organismus eingeführten Stärkelsg., Ablagerung der Stärke und Umwandlung in Glykogen 415.
Moser (H.), siehe: Bauer (H.).
Moser (L.), Volumetr. Best. des Cu mit KJ 910. — Volumetr. Wismutbest. 1224.
Mossler (G.), Eriodictyon glutinosum 1208. — Einw. v. Brom auf äth. Ole 1758.
de Mouilpied (A. Th.) und Rule (A.), Tetraketopiperazin 1206.
Moureu (Ch.), siehe: Gautier (A.).
Moureu (Ch.) u. Biquard (R.), Fraktionierung der seltenen Gase der Mineralwässer. Heliumgehalt 500.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), Kondens. der Acetylenester mit den Aminen 25. 562. — Kondens. d. Acetylennitrile mit Aminen. Synthese der β-substituierten, β-amoniosubstituierten Acrylsäurenitrile. Überführung der Acetylenester in β-Ketonsäureester 562. — Kondens. der Hydrazine mit Acetylennitrilen. Synthese der Pyrazolonimine 738. — β-Ketonsäurenitrile 1402.
Mühlhausen (G.), B. des Phenylacetylens 848.
Mühlinghaus (P.), s.: Autenrieth (W.).
Müller (A.), siehe: Bose (E.).
Müller (Albert), Physiologie des Verdauungstraktes von Hunden 577. — Folgeerscheinungen nach operativer Entfernung der Muskulatur vom Magen u. Dünndarm des Hundes 577.
Müller (Alex.), B. des Acetons im Harn 366.
Müller (Alexander), Best. des Fe in Eisenerzen 992. 1458.
Müller (Alfred), siehe: Fittig (R.).
Müller (Arthur), Kolloidchemie 385. — Zr-Salze u. kolloidales Zirkoniumoxydhydrat 698.
Müller (C.), siehe: v. Braun (J.).
Müller (E.), Kohletiegel zu pyroelektr. Verss. 1373. — Passives Cu; anodisch. Verh. von Cu in NaOH 1486.
Müller (Erich) u. Spitzer (F.), Entwässerung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Elektroosmose 397. — B. von Kupferperoxyd durch Elektrolyse 619.
Müller (Ernst), Absorption des Lichtes

in Lsgg. 209. — siehe: Curtius (Th.); Stobbe (H.).
Müller (F.), Gefäßmuskulatur 576. — Wrkg. des Yohimbins auf den Herzmuskel 576. — siehe: Aron (H.).
Müller (F. C. G.), Versuchsanordnung zur Synthese von HCl u. H_2O 1066. — Verwendung des Calciummetalls beim Unterricht 1613.
Müller (G.), siehe: Friedländer (P.).
Müller (Herm. A.), β-Benzalglutarsäure 41.
Müller (L.), Milchsäurebakterien 885.
Müller (M.), Nährwrkg. im Heu enthaltener Nichteiweiße 1278.
Mueller (P.), siehe: Abegg (R.).
Müller (W.), siehe: Arndt (K.); Naumann (A.); Rona (P.); Wedding (H.).
Müller (W. J.) u. Koenigsberger (J.), Optische u. elektr. Messungen an der Grenzschicht Metall—Elektrolyt 925.
Mündel, siehe: Le Blanc (M.).
Münter (F.), siehe: Schneidewind (W.).
Muir (M. M. P.), History of chemical theorems and laws [1476].
Muller (J. A.), Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 27. — Volumetr. Best. des Zinks 848. — Analyse der Zinkmineralien 1228.
Mundici (C. M.), siehe: Betti (M.).
Muntz (A.) u. Lainé (E.), Abwässerreinigung 1158.
Muset (J.), Sekundäre Alkohole in C_7 u. in C_8 1313.
Mylius (B.), siehe: Herz (W.).

Nabokich (A. J.) u. Lebedeff (F. A.), Oxydation des H durch Bakterien 823.
Namias (R.), Valerio (A.) u. Stürenburg (C.), Handbuch der photograph. Chemie [1746].
Nardelli (G.) u. Paolini (V.), Darst. eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon 518*.
Naschold (W.), siehe: Chemische Fabr. Uerdingen, Lienau & Co.
Nasini (R.) u. Anderlini (F.), Verss. mit der kaltwarmen Röhre im elektr. Ofen 323. — Spektroskop. Beobachtungen bei hohen Temperaturen 372. — Spektroskopische Unters. vulkan. Prodd. 372.
Nasini (R.) u. Levi (M. G.), Radioaktivität von vulkanischen Prodd. 296.
Naske (Th.), Metallurgie des Martinprozesses 1230.
Naßextraktion, G. m. b. H., Extrahieren von Fett u. Wachs aus feuchten Rohstoffen 859*.
Naumann (A.) u. Moeser (L.), Darst. von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure 1606*.
Naumann (A.), Moeser (L.) u. Lindenbaum (E.), Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger 1024.
Naumann (A.), Müller (W.) u. Lantelme (E.), Hydrolyse von Natriumphenolat 1117.
Naylor (J.), siehe: Perkin (W. H.).
Negreanu (J.), Elektr. Widerstandskraft zur Unterscheid. von Trinkwässern 1350.
Negro (C.), siehe: Constanzo (G.).
Neizert (C.), siehe: Rimbach (E.).
Némirowsky (G.), siehe: Couchet (C.).
Neogi (P.), siehe: Rây (P. C.).
Nernst (W.), Theoret. Chemie [600]. — Wärmeentw. u. maximale Arbeit bei kondensierten Systemen 687.
Neuberg (C.), Abbau der Raffinose zu Rohrzucker u. d-Galaktose 1320. — Spaltung der Raffinose in Rohrzucker u. α-Galaktose 1408. — siehe: Loewy (A.); Salkowski (E.).
Neuberg (C.) u. Marx (F.), Nachweis kleiner Mengen von Raffinose 1321. 1408. — Reduktion in der Zuckerreihe mit Ca 1321. 1408.
Neuberg (C.) u. Mayer (P.), B. des Isoserins 1029.
Neuberg (C.) u. Popowsky (N.), Indolaminopropionsäure u. ihre Halogenverbb. (Tryptophanrk.) 571.
Neuburger (A.), Elektrometallurgie des Eisens 999.
Neue photographische Gesellschaft, Darst. von Druckformen u. Bildern 438*.
Neufeld (M. W.), siehe: Burger (A.).
Neugebauer (F.), Krystalltracht von einfachen Krystallen u. Karlsbader Zwillingen des Orthoklases 657.
Neumann (B.), Elektrometallurgie des Eisens [1296]. — Metallurgie u. Hüttenkunde 1763.
Neumann (G.), Unters. v. Typhusstühlen mittels Malachitgrünnährböden 493.
Neumann (M.), Gloverturmprozeß 1291.
Neumann (O.), Wasserbest. in Gerste u. Malz mit verschied. Trockenschränken 1357. — Eiweißgehalt der Gerste, Malzausbeute u. Extraktgehalt des Malzes 1508.
Neumann (P.), Chemisch-techn. Analyse von J. Post [600]. — siehe: Baier (E.).
Neumann (R. O.), Bewert. des Kakaos als Nahrungs- u. Genußmittel [80]. 1144. — Kakaofrage 287.
Neumayer (V.), siehe: Machan (K.).
Neurath (G.), Kondens. von Zimtsäurechlorid u. o-Kresol 720.

Neustädter (V.), Aldol aus Methyläthylacetaldehyd u. Formaldehyd 1247.
Neveu (R.), Ureometer 1283.
Neville (A.), Optisch-aktive Dihydrophthalsäure 565.
Newth (G. S.), Smaller chemical Analysis [600].
Nicholls (W. W. S.), siehe: Keane (C. A.).
Nicloux (M.), Äther- und Chloroformanästhesie 838.
Nicolaier (A.), Verbb. der Harnsäure mit Formaldehyd 949.
Nierenstein (M.), Gerbendes Vermögen der Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit Phenolen, Oxycarbonsäuren u. Gerbstoffen 382. — Tannin 1034.
Nierenstein (M.) u. Webster (T. A.), Best. v. Catechingerbstoffen in Sumach 1601.
Nieter (A.), Formaldehyddesinfektion mit Autan 746.
Nitritfabrik Coepenick, Darst. konz. Ameisensäure aus Formiaten 1469*. 1470*.
Noble (A.), Artillery and Explosives; Researches on Explosives [200].
Nötzel (O.), siehe: Heller (G.).
Noll (F.) siehe: Strasburger (E.).
Noll (H.), Manganbest. im Trinkwasser 1123. — Reinigung des Trinkwassers 1228.
Nolte (A.), Abwasserfrage u. Abwasserreinigung 851.
Nordmeyer (P.), Physik u. physikalische Chemie 1718.
Nordström (G.), Überführungszahl von konz. KOH 695.
Norman (G. M.), Systematic practical organic chemistry [1476].
Normann (W.), Chines. Holzöl 1207. — Molekulargewichtsbest. von Ölen und Fetten 1207.
Norris (J. F.), Elementare Natur u. Atomgewicht des Tellurs 445.
North (H. B.), siehe: Lenher (V.).
von Nostitz u. Jänkendorf, Schwefelbestimmungsapp. 988.
Nover (W.), Emeraldin 802.
Novotný (K.), siehe: Le Blanc (M.).
Nowack (A.), siehe: Zeisel (S.).
Nowak (W.), siehe: Kozak (J.).
Nowosielski (T.), Kondensat. des Piperils mit Benzaldehyd u. NH_3 1798.
Noyes (A. A.) u. Bray (W. C.), Qualitative Analyse 1350.
Nydegger (O.), siehe: Friedheim (C.).

•

Obermiller (J.), Reaktionsfähigkeit des Benzolkernes, Valenzstärke seiner Konstituenten u. des Kohlenstoffs 950.
Occhialini (A.), siehe: Battelli (A.); Cassuto (L.).
Oddo (G.), Mesohydrie 622.
Oddo (G.) u. Colombano (A.), Solanin aus Solanum sodomaeum Linn. 169.
O'Donoghue (I. G.) u. Kahan (Z.), Thiokohlensäure u. Salze 589.
Oechsner de Coninck (W.), Selen 145. — B. des kolloidalen Ferrihydrats 1388.
Oechsner de Coninck (W.) u. Chauvenet, Natriumäthylat 1397.
Oetker (A.), Calciumtartrat zum Nachweis von Weinsäure 762.
Offer (Th.), Analyse der Fette u. Öle [1372].
Ofner (R.), Nachweis u. Best. der Raffinose 995.
Ohmann (O.), Chem.-mineralogischer Kursus [684].
Olie jr. (J.), durch Silbersalze aus Lsgg. des grünen Chromchloridhydrats fällbare Chlormengen 449. — Entwässer. der isomeren Chromchloridhydrate 450.
Olie jr. (J.) u. Jaeger (F. M.), Grünes Chromchloriddekahydrat 1385.
Olmstedt (Ch. M.), Bandenspektren nahe verwandter Verbb. 146.
Olszewski (K.), Inversionstemperatur d. Joule-Kelvinschen Erscheinung für Luft u. N 1482.
Oppenheimer (C.), Anteilnahme des elementaren N am Stoffwechsel der Tiere 183. — Grundriß der anorgan. Chemie [520].
Oppermann (H.), siehe: Posner (Th.).
Oppler (B.), siehe: Abderhalden (E.).
Orchardson (I. Q.), Wood (S. H.) u. Bloxam (W. P.), Analyse des Indigos 847.
Orlow (E.), Kondens. von Oxysäuren mit Formaldehyd durch Pikrinsäure 1182. — Kondens. von Acetessigester u. Formalin in Ggw. von NaOH 1182. — Jodieren v. Phenolen in Boraxlsg.; Pseudojodosojodbenzol 1194.
Orlow (N.), Rkk. des HgJ_2 424. — Adsorptionsverb. von bas. Praseodymacetat mit Jod 538. — Darst. von reinen Praseodymverbb. 868. — Neutrales Uranylchromat 1390.
Ornstein (G.), β-Methyl- u. β-Methyl-α-oxycinchoninsäure 1267.
Orthey (M.), siehe: Wohlgemuth (L. M.).
Orton (K. J. P.), siehe: Smith (A. E.).
Orton (K. J. P.) u. Coates (J. E.), Einfluß des Lichtes auf Diazorkk. 1081.
Orton (K. J. P.) u. Jones (E. T.), Verwend. des Acetanhydrids bei Nitrierungen 879.
Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.), Hydrolyse der Weizenproteine 485.
Osborne (Th. B.) u. Harris (I. F.), Löslichkeit des Globulins in Salzlsgg. 124.

— Proteinstoffe des Weizenkorns. Ausgangsmaterial für die Hydrolyse 484.
Osborne (Th. B.), Mendel (L. B.) u. Harris (I. F.), Proteine der Ricinusbohne 978.
Oshima (K.), Binsenmark (Toshin) 828.
Ost (H.), Ammoniaksodaprozeß 1859.
Osten (E.), Erzeugung von Stahl im Hochofen aus Erz 1711*.
Ostermaier (H.), Darst. von fein krystallisierter Soda 1605*.
Ostrogovich (A.), s.: Silbermann (T.).
Ostrogovich (A.) u. Silbermann (T.), Chinonimidfarbstoffbildung aus Aminen durch oxydative Schmelze u. Halogenschmelzen 1194.
von Ostromisslensky (I.), Modifikationen des o-Nitrotoluols 884.
Ostwald (W.), Leitlinien der Chemie [520]. — siehe: Clarke (F. W.).
Ott de Vries (J. J.), siehe: Boekhout (F. W. J.).
Outerbridge (A. E.), Metallurgie 429.

P., Sanella 658.
Paal (C.) u. Amberger (C.), Osmium 1895. — Kolloidale Metalle der Platingruppe 1896.
Paal (C.) u. Weidenkaff (E.), Anwend. der Grignardschen Rk. auf Asparaginsäureester 388.
Packard (M.), Abscheid. der Tonerde aus Tonerde u. Kieselsäure enthaltenden Materialien 1606*.
Padoa (M.), siehe: Carrasco (O.).
Padoa (M.) u. Cambi (L.), Fällungsbedingungen der Metallsulfide 938.
Padoa (M.) u. Carughi (A.), Umwandlung des Chinolins in Methylketol 899.
Padoa (M.) u. Ponti (U.), Redukt. des Furankernes 570.
de Paepe (D.), siehe: Lucion (R.).
Paessler (J.), Gerberei 1711.
Paessler (J.) u. Appelius (W.), Chromhautpulver 880.
Palazzo (F. C.) u. Tamburello (A.), Derivate der Fulminsäure 26.
Palladin (W.) u. Kostytschew (S.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen ohne Alkoholbildung 1441.
Palladino (P.), L'unité des forces et de la matière [600].
v. Panayeff (J.), siehe: Fittig (R.).
Panchaud (L.), siehe: Ullmann (F.).
Pankrath (O.), Einfluß von Brauwässern auf den Maischprozeß 312.
Pannertz (F.), Bürettenanordnung 318.
Pantanelli (E.), Weinbereitung mit Disulfit u. dem Reinferment Lambrusco 579.
Panzer (Th.), siehe: Ludwig (E.).
Paolini (W.), siehe: Nardelli (G.).
Paris (L.), siehe: Auclair (J.).
Park (J.), Cyanide Process of Gold Extraction [684].
Parker (J. G.) u. Bennett (H. G.), Entgerben von Lsgg. 768.
Parnas (J.), siehe: Willstätter (R.).
Parr (A. E.), siehe: Löhnis (F.).
Parrain, Propylguajakol 469.
Parravano (N.), siehe: Bellucci (I.).
Parrozzani (A.), siehe: Ulpiani (C.).
Parsons (Ch. L.) u. Barnes (S. K.), Trennung u. Best. von Be 67.
Paschen (F.), siehe: Hering (E.).
Pastureau, Tetrabromderivat d. Methyläthylketons 455. — Methyläthylketonsuperoxyd 944.
Pásztor (M.), siehe: Szilárd (B.).
Paternò (E.) u. Spallino (R.), Konstit. des Dioxyäthylens 1103.
Patrick (G. E.), Best. von W. in Butter 136.
Patten (H. E.), siehe: Cameron (F. K.).
Patten (J. B.) u. Stiles (P. G.), Einfluß der Neutralsalze auf die Speichelverdauung 489.
Patterson (A. M.), Löslichkeit der Alkalipermanganate 450.
Patterson (T. S.) u. Kaye (J.), Optische Superposition 712.
Patterson (T. S.) u. Mc Millan (A.), Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung 1480.
Patterson (T. S.) u. Thomson (D.), Drehungsvermögen in Lsgg. 1377.
Patterson (W. H.), Kohleelement 524. — siehe: Haber (F.).
Paul (D. M.), siehe: Marckwald (W.); Paul (D. Mc L.); Purdie (T.).
Paul (L.), 3- od. 6-Gujacolsulfosäure 242. — B. von Polyazofarbstoffen 955.
Pauli (W.), Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie 484.
Pearce (F.), siehe: Duparc (L.).
Péchard (E.), siehe: Troost (L.).
Pécheux (H.), Caoutchouc, Gutta-Percha, Celluloid [520]. — Parfums, Médicaments, Produits photographiques [1372].
Peckham (S. F.), Gefährl. Staub u. seine Explosionen 1604.
Peckolt (Th.), Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 647.
Peirze (G.), siehe: Loevenhart (A. S.).
Peiser (J.), Beeinflussung der Schilddrüse durch Zufuhr v. Schilddrüsensubstanz 56.
Pelet (L.) u. Gillièron (E.), Einw. von Jodjodkalium auf basische Farbstoffe 1259.
Pellat (H.), Konstit. des Atoms 1166. — Konstit. des Atoms u. das Coulombsche Gesetz 1562.

Pellerin (G.), Guide de l'Expert-Chimiste in Denrées alimentaires [684].
Pellet (H.), Herst. der Fehlingschen Lsg. Best. der reduzierenden Körper in Zuckern etc. 71. — Best. der H_3PO_4 als Ammoniumphosphormolybdat 505. — Errechnung verschieden. Reinheiten aus dem gleichen Prod. Änderung des Verhältnisses von organ. Substanz zu Asche u. des Salzquotienten nach der Analysenmethode 509. — Einfluß der Alkalität der Melassen auf das Verhältnis organ. Substanzen zu Asche. Best. der organ. Substanzen in Säften u. Sirupen 510. — Best. der Asche in Melassen. Salzquotient u. Reinheit 510. — Salicylsäure in Tomaten 654. — Reduzierende Zucker der Rohrzuckermelasse 677. — In den Melassen enthalt. Sulfite u. Sulfate 677. — Reinheit der letzten Diffusionssäfte 677. — Benutzung von rechts- u. linksdrehenden Quarzplatten 842. — Titrimetr. Best. des Kalkes in den Prodd. der Zuckerraffinerie 1285. — Braune Zucker 1292. — Pyknometr. Best. von suspendierten Ndd. 1595.
Pellet (H.) u. Fribourg (Ch.), Viscosität von Rohr- u. Invertzuckerlsgg. 631. — Ultramarinblau 1292.
Pellet (H. u. L.), Pluszucker in der Rübe, berechnet als wasserfreie Raffinose 484. — Analysen der Zuckerrohrrohzucker. Einfl. des Bleind. Inversion nach Clerget bei der Best. des Zuckers. Ägypt. Rohrzucker aus Zuckerrohr 510. — Best. des Zuckers in der Trockenpülpe 511. — Kolloidwasser. Einfl. des Marks auf die Zuckerrübenanalyse 643. — Klärung von Rübensäften mit Phosphorwolframsäure 670. — Einfl. des Kolloidwassers bei der Zuckerbest. in Rüben 670.
Pellet (L.), Berechnung der wirklichen Analysen aus den scheinbaren 510. — Best. der Rohfaser 1287. — Reinheit u. organ. Verhältnis von Zuckerfabriksprodd. 1602.
Pellet (L. u. M.), Zuckerfabrikstrockenpülpe 511.
Peltrisot (C. N.), Mikrograph. Unterss. über Fleischpulver 1226.
Peltzer (A.), Nachweis von Farbstoffen auf der Faser 996.
Penfield (S. L.) und Stanley (F. C.), Hornblende 751.
Pénières (L.), Physiol. Wrkg. des Euphorbiumharzes 577.
Perciabosco (F.), siehe: Scurti (F.).
Perkin (A. G.), Isatin in Javaindigo 1278. — Bestandteile des natürl. Indigos 1439.
Perkin (A. G.) u. Bloxam (W. P.), Bestandteile des natürl. Indigos 1272.
Perkin (F. M.), Practical Methods of inorganic Chemistry [520]. — s.: Law (H. D.).
Perkin (W. H.), siehe: Kay (F. W.).
Perkin jr. (W. H.) u. Robinson (R.), Derivv. des Benzophenons. Synthese v. Substanzen der Cotorinde 817.
Perkin jr. (W. H.) u. Tattersall (G.), Synthese des Carvestrens und seiner Derivv. 566. 1408.
Perkin jr. (W. H.), Weizmann (C.), Smith (H. L.), Creeth (N. A.), Haworth (W. N.), Naylor (J.) u. Harding (V. J.), Derivv. des Brenzcatechins, Pyrogallols, Benzophenons u. den natürl. Farbstoffen verwandter Substanzen 406.
Peroni (B.), Emetin 1643.
Perot (A.) u. Laporte, Relativer Wert der Lichtnormalen Carcel, Hefner u. Vernon Harcourt 84.
Perotti (R.), Zers. des Calciumcyanamids durch Bakterien 907. — Bakteriolog. Bodenunters. 1151.
Perrier (G.), Formol in Nahrungsmitteln 129.
Perrot (F. L.), siehe: Jaquerod (A.).
Perotti (R.), Physiolog. Verh. des Dicyandiamids 1341.
Perrucci (A.), Einfl. der Chloroformnarkose auf das Blut 905.
Pescheck (E.), Ammoniakdestst. mit u. ohne Wasserkühlung beim Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverf. 308.
Pescitelli (L.), s.: Comanducci (E.).
Pessler (E.), Aluminiumtrichter 81.
Pestellini (T.), Fermenti sclerionati nell' Enologia [600].
Petavel (I. E.), siehe: Hutton (R. S.).
Peters (W.), Umwandl. des Isonitroso-α-hydrindons in Homophthalamidsäure 727. — Hg-Salze des Isatins u. 1,3-Diketohydrindens 738. — Rkk. bei tiefer Temp.; Sulfide u. Carbaminate 1314. — siehe: Fittig (R.).
Petit (G.), Cérusé et le Blanc de Zinc [1476].
Petkow (N.), Nachweis von Cottonöl 767.
Petrenko (G. J.), Legierungen des Ag mit Pb u. Sn 1311. — Legierungen des Ag mit Fe, Ni u. Co 1312.
Petrenko-Kritschenko (P.), Einfl. der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit 714. 1737.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Kantschew (W.), Bildungsgeschwindigkeit der Ketoxime 331.
Petrow (J.), Firnisse aus Mohn-, Sonnenblumen- u. Hanföl 314.
Petruschewsky (A.), Einfl. der Temp.

auf die Arbeit des proteolyt. Ferments u. der Zymase in abgetöteten Hefezellen 646.
Petzold (G.), siehe: Böttiger (E.).
Pewsner (M.), Einfl. des Physostigmins, Dionins u. Euphthalmins auf d. Magensaftbildung 576. — Einfluß v. Bitterwässern auf die Magen- u. Pankreassaftsekretion 1345.
Pexsters (M.), Propylamylcarbinol 1398.
Pfaundler (L.), Physik des tägl. Lebens [1476].
Pfeiffer (O.), Apparate für Gasanalyse 663. — Korrektionstafel zur Best. des Heizwertes von Leuchtgas 665.
Pfeiffer (P.), Kohlehydrate 1682. — Alkaloide 1698.
Pflüger (E.), Zuckerproben von Hammarsten-Nylander u. Worm-Müller 590. 1079. — Freier Zustand des Zuckers im Blute 1341.
Pfotenhauer (H.), siehe: Meyer (R.).
Pfyl (B.), Absorptionsapp. 1165.
Phelps (I. K.) u. Hubbard (J. L.), Bernsteinsäure als Ursubstanz in der Alkali- u. Acidimetrie 1219. 1806.
Phelps (M. A.), siehe: Gooch (F. A.).
Picard (L.), Best. des Morphins im Opium 138.
Piccinini (G.), N-Methyl-α-oxy-Δ^{β}-tetrahydrolutidincarbonsäure 411. 412.
Piccinini (G.) u. Delpiano (A.), Cyanacetylmonochloraniline u. entsprechende Oxamsäuren 335.
Piccinini (P.), Pharmakolog. und klin. Unterss. über Forgenin 651.
Picha (M.), Doht (R.) u. Weisl (S.), Synthese des γ-Monochloracetessigesters 944.
Pickard (R. H.) u. Littlebury (W. O.), Arylester u. Amide der l-Menthylcarbaminsäure 1330.
Pickering (S. U.), Arsenate des Pb u. Ca 1306.
Pictet (A.) u. Jenny (G.), Brucinoxyd 1269.
Pictet (A.) u. Khotinsky (E.), Acetylnitrat 1025. 1246.
Pictet (A.) u. Rilliet (A.), Einw. von Formaldehyd und Methylenchlorid auf Pyrrol 1261.
Pierandrei (G.), siehe: Carlinfanti (E.).
Pierron (P.), Aromatische Azocyanamine 468. — Aromat. Cyanamine 542.
Pietrusky (K.), Bromindustrie in Amerika 999.
Piettre u. Vila, Stroma der roten Blutkörperchen 284.
Pigorini (L.), Verminderung der Giftigkeit des $AgNO_3$ durch Natriumthiosulfat 1446.
Pilipenko (P.), Krystallform des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons 1204.
Pilz, (E.), siehe: Reitmair (O.).
Pincussohn (L.), siehe: Michaelis (L.).
Pinner (A.), Pseudohydantoine 158.
Pique (R.), Spiritus aus dem Fleisch der Kaffeebohne 1602.
Pirinsky (A.), siehe: Bewad (J.).
Piutti (A.), Derivv. der 1,5-Aminosalicylsäure 1122. — Einw. von Alkalialkoholaten auf ungesättigte Imide 1258.
Piutti (A.) u. Magli (G.), Einfluß der Temperatur u. Konzentration auf das Drehungsvermögen der wss. Lsgg. von Monoalkylaspartaten 1105.
Plahl (W.), Heidelbeersäfte 837.
Plancher (G.), siehe: Carrasco (O.).
Plancher (G.) u. Manaresi (A.), Lecithane im Weine 285.
Plancher (G.), u. Ponti (U.), Einw. von Chloroform auf das α-Methylindol und Pyrrole 1185.
Plancher (G.) u. Ravenna (C.), Einw. des Grignardschen Reaktivs auf Indolenine 111.
Plato (W.), Erstarrung v. Salzgemischen u. ihre thermischen Eigenschaften 1096.
Platt (C.), Manual of qualitative Analysis and medical Chemistry [1655].
Pleus (B.), Abels Unterss. über Schießbaumwolle [198].
Pleyer (H.), Explosion einer Calorimeterbombe 842.
Plimmer (R. H. A.), Lactase im tierischen Darm; Anpassung des Darmes an Lactose 414.
Plöcker, (P.), siehe: Löffler (K.).
Plotnikow (J.), Photochem. Oxydation v. HJ durch O 929.
Plotnikow (W.), Elektr. Leitfähigkeit der Gemische von Brom u. Äther 454.
Podkopajew (N.), s.: Kurnakow (N.).
Poggenpohl (A.), Krystallform des 1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthids 1205.
Pohl (H.), siehe: Houben (J.).
Pohl (R.), Zers. von NH_3 u. B. von Ozon durch stille elektr. Entladung 930. — siehe: Franck, (J.).
Poincaré (L.), Evolution of modern Physics [1476].
Poizat, siehe: Seyewetz (A.).
Pollacci (E.), Explosionen v. HCN 1403 — Corso di Chimica medicofarmaceutica e fisiologica [1296].
Pollacci (G.), Entdeckung des Formaldehyds in den Pflanzen 1272.
Pollak (A.), siehe: Eissler (P.).
Pollak (J.) u. Goldstein (J.), Alkylwanderung 1118. 1324.
Polowzowa (W. W.), siehe: London (E. S.).

Pomeranz (C.), Allylcyanid u. Allylsenföl 704.
Pomeranz (H.), B. der Azofarbstoffe auf der Faser 818.
Pommerenke (H.), Calcination v. $ZnSO_4$ in Ggw. v. ZnO 1388.
Pons (Ch.), Ausscheidung der Chondroitinschwefelsäure 1506.
Ponti (U.), siehe: Padoa (M.); Plancher (G.).
Ponzio (G.), Darst. primärer Dinitrokohlenwasserstoffe 154.
Pope (W. J.), siehe: Barlow (W.); Beck (Th. C.).
Pope (W. J.) u. Beck (Th. C.), Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins in optisch-aktive Komponenten 1434.
Popow (S.), Zerfall von Jodoform und Chloroform in Pflanzenölen 843.
Popowsky (N.), siehe: Neuberg (C.).
Popp (M.), Analysen der Heilquellen des Stahlbades Bibra 1281. — s.: Kellner (O.).
Porcher (Ch.), Zus. des Harns bei Tollwut 867.
Porges (O.) u. Přibram (E.), Respiratorischer Stoffwechsel 1843.
Porter (A. E.), siehe: Tresh (J. C.).
Poske (F.), Höfler (A.) und Grimsehl (E.), Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaft [79].
Posner (Th.), Einw. von Hydroxylamin auf die Ester der Zimtsäure 812.
Posner (Th.) u. Oppermann (H.), Anlagerung von Hydroxylamin an Homologe der Zimtsäure. β-Hydroxylamino-β-p-tolylpropionsäure 39.
Post (J.), siehe: Neumann (P.).
Potonié (H.), Recenter Pyropissit 661.
Potter (H. N.), Darst. von Mal- u. Anstrichfarben 1764*.
Pottevin (H.), Reinigung der Abwässer durch Torffilter 1814.
Pozzi-Escot (E.), Phenylamidoäthanoxyphenyliminophenylaminomethan 1404. — Einw. von Phenylhydrazin auf Molybdate 1460. — Nachweis u. colorimetr. Best. kleiner Mengen Gold mit Phenylhydrazin 1460. — App. zur Dest. mit Wasserdampf 1609. — Ureometer 1640. — Vanillin-Salzsäure zur Feststellung der lösl. Fermente 1641.
Prache (Ch. L.) u. Bouillon (Ch. G. V.), Konzentration v. Flüssigkeit 914*.
Prager (H.), siehe: Kehrmann (F.).
Prause (H.), siehe: Juckenack (A.).
Praxmarer (A.), Brenzcatechincarbonsäuren 812.
Precht (H.), Kaliindustrie [780].
Precht (J.), Strahlungsenergie von Ra 221.
Preiß (J.), Sterilisierung von Fll. mittels stark absorbierbaren Lichtes 816*.
Presser (E.), Radiumforschung [520].
Preti (L.), Immunisatorische Antidiastasen 1687. — Wrkg. der Salze auf das Gärvermögen der diastat. Fermente 1751.
Přibram (E.), V. von Brom in Organen 179. — siehe: Porges (O.).
Přibram (H.), siehe: Abderhalden (E.).
Přibram (R.), Optische Drehung d. Jodoniumtartrats 1402.
Price (T. S.) u. Judge (G. H. B.), Elektrolyt. Zinkfällung unter Anwendung rotierender Elektroden 1076.
Price (Th. S.) u. Twiss (D. F.), Elektrolyt. Darst. der Dialkyldisulfide 831.
Primavera (A.), Best. von Frauenmilchbutter 1357.
Pring (J. N.) u. Hutton (R. S.), Vereinigung von C u. H bei hohen Temperaturen 228. 1397.
Pringle (H.), siehe: Kossel (A.).
Pringsheim (H.), B. von Fuselöl bei Acetondauerhefegärung 128. — Einfl. der Konstit. der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe 417. — Stickstoffernährung der Hefe 1061.
Prinsen Geerligs (H. C.), Einfl. des Faserstoffgehaltes von Zuckerrohr auf die Kontrollziffern d. Mühlenarbeit 771.
Prior (E.), Gerstenproteide, ihre Bedeutung für die Bewertung und ihre Beziehungen zur Glasigkeit d. Gerste 307. — Bonitierung der Braugerste 768.
Procter (H. R.), Gerbstoffbest. 1359.
Procter (H. R.) u. Bennet (H. G.), Gerbstoffanalyse 769. 997.
Prylewski (F.), Labung d. Milch; Fütterungsverss. mit Kälbern 1214.
Przibram (H.), Heuschreckengrün kein Chlorophyll 1842.
Puget (P.), Savons et bougies [600].
Purdie (Th.) u. Paul (D. Mc L.), Alkylierung der d-Fructose 1250.
Pursel (R. C.), siehe: Webster (M. H.).
Purvis (J. E.), Einfl. eines magnetischen Feldes auf die Funkenspektren von Ti, Cr u. Mn 620.
Puschin (N.), Elektrolyt. Trennung des Sn von Mn, Fe und Cr 305. 1755. — Potential metallischer Legierungen 1724. — s.: Kurnakow (N.).
Puttkammer (G.), siehe: Troeger (J.).
Pyman (F. L.), siehe: Jowett (H. A. D.).

Quensel (P. D.), B. von Quarz u. Tridymit in Silicatschmelzen 291.

Raab, siehe: Henrich (F.).
Rabak (F.), Artemisiaöle 165. — Öl von Erigeron canadensis 165.

Rabe (P.) u. Ritter (K.), Spaltung des Isonitrosocinchotoxins 173.
Rabow (S.), Therapeut. Neuheiten 1064.
Raciborski (M.), Assimilation der N-Verbb. durch Pilze 1504. — Botanische Mikrochemie 1595.
Radcliffe (L. G.) u. Maddocks (W. H.), Konstanten von Sumpfbutter 841.
Radkiewicz (A. A.), Einw. der chlorsauren Salze auf Indigo 1000.
Raikow (P. N.), Zuschmelzen von Reagensgläsern etc. 522. — Einw. von CO_2 auf Metallhydrate 695. — Automat. Waschapp. für Filternd. 1006. — Einw. von CO_2 auf Alkalisalze 1307.
Rakowski (A.), Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung 205.
Rakusin (M.), Unters. des Erdöls und seiner Prodd. [80]. — Optisches Verhalten etc. der Fette des Tierreiches 284. — Käufliche Benzine 680. — Cholesteringehalt der Fette u. Erdöle 828. — Bedeutung des Tyndall-Phänomens für Mikroskopie u. Geologie d. Naphtha 841. — Opt. Verhalten etc. von tierischen Fetten 1209.
Rammstedt (O.), siehe: Matthes (H.).
Ramsay (W.), Modern Chemistry [600].
Ramsay (W.) u. Huth (M.), Gase der Atmosphäre [1716].
Randall (D. L.), Titration von Mercurosalzen mit $KMnO_4$ 1152.
Rankin (G. A.), Einw. von Licht auf S 1171.
Ransom (C. C.), siehe: Dakin (H. D.).
Ranwez (F.), Schwefelwasserstoffapp. 603.
Raper (H. S.), Durch Jodquecksilberkalium fällbare Peptone des Blutalbumins 483.
Rasche (A. H.), Auslaugen von Gold mittels KCN-Lsg. in einem sich nach unten verjüngenden Auslaugebehälter 814*.
Raschig (F.), Katalyse 443. 444.
Raske (K.), siehe: Fischer (Emil).
Rassmann (W.), siehe: Michaelis (A.).
Ratcliff (F. D.), Mineralsäuren im Essig 1226. — Gärungsweinessig 1448.
Ratig (F.), Alkalichloridelektrolyse in wss. Lsg. [1372].
Rauter (G.), Anorg. chem. Industrie 1711.
Ravenna (C.), siehe: Plancher (G.).
Rây (P. Ch.) u. Neogi (P.), Einw. der Alkylsulfate auf die Nitrite der Alkalimetalle u. alkal. Erdmetalle 285. 704.
Reach (F.), V. von A. und Äthylester im Tierkörper 1141.
Read (M. R.), Verss. mit CrO_3 1663.
Rebenstorff (H.), Best. von CO_2 507.
Rebs (H.), Best. von Terpentinharz, resp. Abietinsäure in Harzen, Lacken, Pech und Papier 997.
von Reden (U.), Quecksilberluftpumpe 921. 1474*.
Redgrove (H. St.), Berechnung physikalisch-chem. Konstanten 1616.
Redwood (B.), siehe: Thompson (J. H.).
Redwood (P.), Petroleum [200].
Reed (H. C.), Hautpulverfilter- u. Schüttel- oder Chromhautpulvermethode f. Gerbanalyse 849.
Reed (H. S.), siehe: Koch (W.).
Rehländer (P.), siehe: Ferchland (P.).
Reichard (C.), Cocainum purum cristallisatum 120. — Rkk. von Narcein 379. — Rkk. des Narkotins 847. — Nachweis u. Reaktionen des Santonins 996. — Rk. des metallischen Al 1017. — Unterscheidung der Haloide in den Alkalisalzen 1456. — Rkk. des Papaverins 1812.
Reichenheim (O.), siehe: Gehrke (E.).
Reichert (C.), Spiegelkondensor zur Sichtbarmachung ultramikr. Teilchen 784.
Reichle (K.) u. Dost (K.), Schlammverwertung durch Vergasung 1646.
Reid (G.), Nitrifikation von Kanalwasser 1818.
Reif (J.), siehe: Grignard (V.).
Reiff (H. J.), Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes 210. — Heberpipette 781. — Kompressionsvakuummeter 1298.
Reijst (J. J.), Kokosvet [780].
Reimer (C. L.), Dierucin im Rüböl 703.
Reinganum (M.), Wärmeleitung u. Elektrizitätsleitung der Metalle 694. — Anordnung der Selenzelle 784. — Temperaturstrahlung des Joddampfes 1381. — Elektrolyt. Selenzelle 1717.
Reinke (O.) u. Wiebold (A.), Kohlensäurebest. im Bier 871.
Reinsch (A.), Mennige 993.
Reiser (F.), Härten des Stahls [600].
Reisert (A.), Darst. einer Hg-Verb. aus o-Nitrotoluol 1294*. — Darst. einer Diquecksilberverb. aus o-Nitrotoluol 1295*.
Reitmair (O.) u. Pilz (F.), Braugersten-Düngungsversuche 289.
Remmert (E. W.), s.: Bamberger (E.).
Remy (E.), siehe: Michaelis (A.).
Remy (Th.), Nitragin- und Nitrokulturen als Impfmittel für Hülsenfrüchte 656.
Renard (Th.) u. Guye (Ph. A.), Messung von Oberflächenspannungen 1478.
Rengade (E.), Cäsiumoxyd 10. — Wasserfreie Oxyde der Alkalimetalle 610.
Renouf (N.), siehe: Crossley (A. W.).
Repiton (F.), B. von Chlorstickstoff 1383. — Lithoponeanalyse 1514. — Best. des Chlors im Harn 1640.

Retschinsky (T.), siehe: Küch (R.).
Reusch (K.), Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalkes 1160.
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe 1557.
Reverdin (F.) u. Bucky (A.), Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols u. des p-Acetanisidids 38. 342.
Reverdin (F.) u. Crépieux (P.), 5-Nitroguajacol 242.
Reverdin (F.) u. Cuisinier (L.), Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoylaminophenols u. des 1-O-Benzoyl-4-N-acetylaminophenols 104. 634.
Reychler (A.), B. der Organomagnesiumverbb. 455. — Anlagerung von Methylalkohol an Camphen u. Trimethyläthylen 1125.
de Rey-Pailhade (J.), Unterscheidung zwischen Serumalbumin u. Myoalbumin durch Philothionwasserstoff 178. — Philothionwasserstoff 179. — Oxydation des Philothionwasserstoffs durch Oxydasen 1489.
Rhode (G.), siehe: Schultz (G.).
Ribbert (P.), Blaudruckrot-Artikel 1000.
Richards (E. S.), siehe: Masson (O.).
Richards (Th. W.), Bedeutung d. chem. Konstanten 1658.
Richards (Th. W.) u. Behr jr. (G. E.), Elektromotorische Kraft v. Eisen; Einfl. von okkludiertem H 1175.
Richards (Th. W.) und Brink (F. N.), Dichten von Li, Na, K, Rb u. Cs 1016.
Richards (Th. W.) und Forbes (G. S.), Energieänderungen bei d. Verdünnung von Zn- u. Cd-Amalgamen 1774.
Richards (Th. W.) und Staehler (A.), Atomgewicht des K 9.
Richardson (F. W.), Best. des Formaldehyds in Milch etc. 845. — Herst. von Normalschwefelsäure 989.
Richmond (H. D.), Temperaturkorrektur des Zeißschen Butterrefraktometers 1069.
Richter (C.), Gewinn. von Cu u. Ni aus Abfällen nickelplattierter Bleche 594.
Richter (M.), Leitfaden d. allgem. Chemie u. Elektrochemie [1872].
Richter (O.), Myristicin u. Derivv. 1742.
Richter (R.), siehe: Kunz-Krause (H.).
Riedel (F.), Chem. Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darst. 603.
Riedel (J. D.), Darst. von acidylierten Aminoalkylestern 1001*. — Darst. von Chlorhydrinen 1607*.
Riegler (E.), Urmaß für die Jodometrie und Alkalimetrie 503.
Riesenfeld (E. H.) u. Wohlers, Überchromsäuren und ihre Salze 219.
Rietschel (H.), siehe: Meyer (L. F.).
Righi (A.), Umwandl. d. Atome v. radioaktiven Stoffen 1567.
Rilliet (A.), siehe: Pictet (A.).
Rimann (E.), Calcitführender Granit 1348.
Rimbach (E.) und Korten (F.), Verbb. des Iridiums 940.
Rimbach (E.) u. Neizert (C.), Komplexbildung in Molybdänsäurelsgg. 988.
Rimini (E.) u. Malagnini (G.), Selenite 86.
Rinck (A.), siehe: Wagner (B.).
Rinck (B.), Elektrolyt. Gewinn. v. Brom u. Jod aus Abwässern 1559*.
Ringer (W. E.), siehe: Jorissen (W. P.).
Ringhoffer (F.), siehe: Kruis (K.).
Rinne (R.), Verh. v. Magnesiumcarbonat beim Kochen der Lsg. 868. — Filtriervorrichtung für alkal. Lsgg. 1657.
Ris (Ch.), Violette bis blaue schwefelhaltige Farbstoffe aus Indophenolen 1369*.
Rising (A.), Sulfurierung des Guajacols 80.
Ristenpart (E.), Salpetrige Säure im W. der Färbereien 1603.
Ritter (K.), siehe: Rabe (P.).
Rivkind (L.), siehe: Bertrand (G.).
Robart (J.), Reinheitsquotient; Salzquotient u. Verhältnis d. organ. Subst. zur Asche 1288. — Verlusttabellen der durch Hitze bedingten Zersetzung bei Zucker und Verhältnis Organ. Subst.: Asche 1602.
Robert (H.), siehe: Garnier (L.).
Roberts (B. J. P.), Kompensationsmikromanometer 523.
Robertson (T. B.), Guldberg-Waagesches Massenwirkungsgesetz 207. — Casein; Hydrolyse durch Trypsin 901.
Robin (L.), Nachweis v. Verfälschungen der Butter durch Cocosfett u. Oleomargarine 672. — Nachweis der Fälschung von Schweinefett durch Cocosfett 1518.
Robinson (R.), siehe: Bentley (W. H.); Perkin (W. H.).
Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr, Darst. von Sprengstoffen 489*.
Robyn, siehe: Fosse (R.).
Rochussen (F.), Terpene u. äth. Öle 109. 1040.
Rocques (X.), Analyse von Alkoholen u. Branntweinen 1288.
Rodella (A.), Milchanaeroben der Buttersäuregruppe, die in Milch keine Buttersäuregärung hervorrufen 864. — Caseingärungen 416.
Rodié (J.), Äther. Öle von Wacholderarten 814. — Spanisches Thymianöl 1601.
Rodriguez (T.), Elementos de Quimica moderna [1608].
Roeder (H.), siehe: Wohlgemuth (J.).

Rösch (J.), Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen u. des Bariumfluorids 396.
Roeser, Chimie alimentaire [200].
Roettgen (Th.), Best. d. Alkoholgehaltes bei essigstichigen Weinen 187.
Röttger (H.), Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie [1004].
Rogowina (E.), siehe: Werner (A.).
Rohdich (O.), siehe: Matthes (H.).
Rohland, Bildung von Estrichgips im Kolonnenapp. einer Ammoniaksodafabrik 139. — Katalyt. Wirksamkeit von $AlCl_3$ 147. — Wrkg. von SS., Laugen u. Gärungsfll. auf Portlandzement 310. — Koagulation der Kolloidstoffe 385.
Rohland (P.), Deutung des Dulong-Petitschen Gesetzes 685. — Kolloidstoffe bei der Erhärtung des Zements 1229.
Roman (Th.) u. Delluc (G.), Ggw. v. Zink in Alkoholen 1459.
Romijn (G.), Alkal. Quecksilberjodidlsg. als Oxydationsmittel in der Maßanalyse 372.
Rona (P.), siehe: Michaelis (L.).
Rona (P.) u. Michaelis (L.), Kolloidal. Natur von Albumosenlsgg. 1055.
Rona (P.) u. Müller (W.), Ersatz von Eiweiß durch Leim 650.
Ronceray (P.), siehe: Goris (A.).
Rosam (A.), siehe: Kundrát (F.).
Rosanoff (M. A.), Optische Superposition 364.
Rosanoff (M. A.) u. Hill (A. E.), Best. von Chloriden 1596.
Rosati (A.), Thoriumseleniatoctohydrat 1809.
Rosenberger (F.), Ausscheid. der endogenen Harnsäure bei Pankreaserkrankung 186.
Rosenbusch (H.), Mikroskop. Physiographie der Mineralien u. Gesteine [1004].
Rosenfeld (L.), Hydrolyt. Spaltungsprodd. des Caseoplasteins 1271.
Rosenfeld (R.), siehe: Asher (L.).
Rosenheim (A.) u. Frank (P.), Salze des Zirkoniums 1020.
Rosenheim (A.) u. Hertzmann (J.), Zirkoniumtetrachlorid und kolloidales Zirkoniumhydroxyd 1021.
Rosenheim (O.), Nachweis von Formaldehyd in Milch 1809.
Rosenstein (M.), siehe: Cantoni (H.).
Rosenthal (O.), s.: Morgenroth (J.).
Rosenthaler (L.), Adsorbierende Eigenschaften von Kohlensorten 298. — Vanillin-Salzsäurerk. 1468.
Rosenthaler (L.) u. Türk (F.), Adsorbierende Eigenschaften v. Kohlensorten 297.
Rossi (F.) u. Scurti (F.), Redukt. von Nitraten in Mosten u. Weinen 285.
Rossi (L.), Einw. von NH_3 auf die Itacon- u. Pyrocinchonanhydride 1028. — Einw. von Acet- u. Diacetbernsteinsäureester auf Phenetidin 1044. — Nachweis von Indican im Harn mit Alkalipersulfaten 1079.
Rotarski (T.), siehe: Rotinianz (L.).
Roth (W. A.), Physikal.-chem. Übungen [1655]. — siehe: Auwers (K.).
Rothe (J.), Bez. zwischen dem spez. Gew. u. dem Si-Gehalt im Ferrosilicium 1459.
Rothe (J.) u. Hinrichsen (F. W.), Eisengallustinten 849. — Angreifbarkeit von Metallen durch feuchte Luft bei Ggw. von CO_2 u. SO_2 852. — Analyse von Calciumcarbid nach Finkener 992.
Rothe (W.), Verdauungsverss. an pflanzlichen Nahrungsmitteln 1343.
Rothe (W.) & Co., Reinigung von Abwässern 920*.
Rothenbach (F.), Unters. u. Organismen des Gärungsessigs u. seiner Rohstoffe [600].
Rothenbach (F.) u. Hoffmann (W.), Alkoholoxydase 745. — Erhöhung der Oxydationswrkg. der Essigbakt. durch Zusatz von Eisen- u. Mangansalzen 1637.
Rothmund (V.), Löslichkeit u. Löslichkeitsbeeinflussung [1655].
Rotinianz (L.) u. Rotarski (T.), Thermische Unters. einer anisotropenFl. 468.
Rouiller (C. A.), siehe: Levene (P. A.).
Roure-Bertrand fils, Bildung, Verteilung u. Zirkulation der Riechstoffe in Pflanzen 908.
Rousseau (E.), Sterilisation der Milch mittels wss. H_2O_2 1144.
Rowe (A. W.), Geschwindigk. der Knallgasrk. 1661.
Rowell (H. W.), Best. von Sb 759.
Roy (S. Ch.), siehe: Silberrad (O.).
Rubegni (S.), siehe: Bellucci (I.).
Rubinstein (M.), siehe: Grandmougin (E.).
Ruckstuhl (W.), siehe: Lorenz (R.).
Rudeloff (J.), Trinitrotoluol in d. Sprengstofftechnik 1001.
Rudge (W. A. D.), Wrkg. von Ra etc. auf Gelatine 451.
Rudolf (L.), siehe: Bamberger (E.).
Rudolfi (E.), Silicide des Cu 1393.
Rüdiger (H.), Spiritus- u. Spirituspräparateindustrie 311.
Rühle (H.), Kennzeichnung der Nahrungs- u. Genußmittel [1608]. — Nahrungsmittelchemie 1805.
Rümpler (A.), Handbuch der Zuckerfabrikation [80].
Ruer (R.), Legierungen von Pd mit Cu

87. — Legierungen des Pd mit Ag 150. — Legierungen des Pd mit Au 150. — Legierungen v. Pd mit Pb 941.
Ruff (O.), Katalyt. Wrkg. v. $AlCl_3$ 148. — Färbende Substanz im roten Carnallit 1752.
Ruff (O.), Eisner (F.) u. Heller (W.), Fluoride des sechswertigen Wolframs 869.
Ruff (O.), Graf, Heller und Knoch, Antimonpentafluorid 891.
Ruhemann (J.), Novaspirin 1067.
Ruhemann (S.), Xanthoxalanil u. Analoge 740. — Dithioxanthoxalanil 1136.
Rule (A.), siehe: de Mouilpied (A. Th.).
Rupe (H.) u. Lotz (W.), Cineolsäureanhydrid u. Brom 253. — Einw. v. H_2SO_4 auf Cineolsäure 254.
Rupp (E.), Volumetr. Best. des Hg 68. — Gehaltsbest. von galenischen Präparaten 304. — Ursubstanz für Acidimetrie u. Alkalimetrie 665. — Halphensche Rk. 846.
Rupp (E.) u. Horn (M.), Volumetr. Best. von Jodiden bei Ggw. von Chlor- und Bromionen 64. — Titration v. Ferrosalzen mit Alkalihypojodit 587.
Rupp (E.) u. Kost (J.), Wertbest. jodidhaltiger Präparate 1284.
Rupp (E.) u. Mielck (J.), Best. superoxydischer Verbb. mit Alkalihypojodit 1352.
Ruppenthal, siehe: Henrich (F.).
Rusche (W.), Nachweis von Pferdefleisch durch Glykogenanalyse 673.
Russ (F.), siehe: Grau (A.).
Rutherford (E.), Geschwindigkeit und Energie der α-Teilchen v. radioaktiven Stoffen 451. — Radioaktive Transformation [520].
Rutherford (E.) u. Aschkinas (E.), Radioaktivität [780].
Rutter (Th. F.), Vanadinverbb. 939.
Rydberg (J. R.), Das Elektron [520].

Saam (E.), Bromural 1450.
Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Alkoholsynthesen in der Cyclohexanreihe 1695.
Sachs (Franz), Darst. von Aminonaphtholen 1651*.
Sachs (Franz) u. Alsleben (P.), Kondens. von Nitrosoverbb. der Pyrazolreihe 967.
Sachs (Franz) u. Berthold (E.), 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure 1749.
Sachs (Franz), Berthold (E.) u. Zaar (B.), 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure 1129.
Sachs (Franz) u. Lewin (W.), p-Dimethylaminobenzaldehyd 34.
Sachs (Fritz), Einfluß des Inosits auf das Kaltblüterherz 182. — Nachw. der Pentosen 377.
Sackur (O.), Thermodynam. Hypothese u. Koppsches Gesetz 1091.
Sadtler (S. P.) u. Coblentz (V.), Textbook of Chemistry [1608].
Sage (M.), La science et les travaux de la Ménagère [1296].
Saito (K.), Mikrobiologische Studien über die Soyabereitung 127.
Saito (K.) u. Matzuda, Mikrobiologische Studien über die Herst. des Bataten-branntweins 1362.
Saito (S.), Einfluß der Dyspnoe auf den Blutfarbstoff 1590.
Salant (W.), Einfluß von A. auf die Secretion der Galle 576.
Salaskin (S.), Eiweißresorption im Magen des Hundes 1143.
Salkowski (E.) u. Neuberg (C.), Phenolglucuronsäure 551.
Salm (E.), Indicatoren 502.
Salm (E.) u. Friedenthal (H.), Acidimetr. u. alkalimetr. Indicatoren 1456.
Salomon (H.), Städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland [80].
Salomone (G.), Rkk. des Abrastols 306.
Salpetersäure - Industrie - Gesellschaft, Konzentrieren v. HNO_3 durch Elektrolyse 1083*. — Behandlung von Gasen mit dem elektr. Lichtbogen 1519*.
Salway (A. H.), siehe: Hantzsch (A.).
Samec (M.), Trimethylacetaldehyd 1314.
Sammis (J. L.), Beziehung zwischen chem. Aktivität u. Leitvermögen 207.
Sand (H. J. S.), Elektrolyt. Fällung u. Trennung der Metalle der Silber- und Kupfergruppe u. des Zinks 1460.
Sand (J.) u. Eisenlohr (F.), Polymolybdate. Stufenweise Neutralisation des Ammoniummolybdats 452. — Einw. des Jodid-Jodatgemenges auf Ammoniummolybdat 453.
Sand (J.) u. Kaestle (K.), Dichromat u. Chromat 453.
Sanford (P. G.), Nitro Explosives [520].
Sante de Grazia, Einw. der das $NaNO_3$ verunreinigenden Salze auf die Vegetation 656. — siehe: Ampola (G.).
Sante de Grazia u. Caldieri (S.), Einfluß von Düngern auf die Zus. der Roggensamen 656.
Sante de Grazia u. Camiola (G.), Mitwrkg. der Mikroorganismen bei der Ausnutzung des Kalis v. Leucit im Boden durch Pflanzen 1451.
Santa de Grazia u. Cerza (U.), Mitwrkg. der Mikroorganismen bei der Ausnutzung der unl. Phosphate des Bodens durch Pflanzen 1214. 1451.

de Saporta, siehe: de Girard.
Sartori (A.), siehe: Lührig (H.).
Sasaki (K.), Best. der nicht dialysablen Stoffe des Harns 1547.
Sasaki (T.), siehe: Abderhalden (E.).
Sauton, siehe: Trillat (A.).
Savarè (M.), Fermente der Placenta 488. — Gehalt des Frauenharns an adialysablen Stoffen 1548.
Scal (C.), siehe: Urbain (G.).
Scala (A.), Nachweis von Margarine im Schafkäse 671. — Best. von Fett im Käse 671.
Scarpa (O.), Radioaktivität der Vesuvlaven 1849.
Schaar (R.), Vorrichtung zur elektrolyt. Erzeugung von Gasen 1519*.
Schacht (P.), siehe: Grün (A.).
Schaefer (G. F.), V. von Arsenik im Organismus 1511.
Schaeffer (H.), Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln 1018.
Schall (R.), siehe: Appelius (W.); Schmidt (J.).
Schaller (W. T.), Molybdänocker 1454.
Schattenfroh (A.), s.: Graßberger (R.).
Schaum (K.), Wissenschaftl. Photographie 1720.
Scheel (K.), Ausdehnung fester Körper bei der Temp. der fl. Luft 1480. — Best. d. Brechungsexponenten v. Gasen bei Zimmertemp. und der Temp. der fl. Luft 1480.
Scheid (K.), Prakt. Unterricht in Chemie [600].
Scheller (E.), siehe: Celsus (A. C.).
Schenck (H.), siehe: Strasburger (E.).
Schenck (R.), Elektr. Leitfäh. der Legierungen u. die Elektronentheorie 1581.
Schenck (R.), Semiller (H.) u. Falcke (V.), Redukt. u. Carbidbildung beim Eisen 1614.
Scheuble (R.), Mischbarkeit von Lsgg. der Phenole in wss. Alkalien mit wasserunl. Substanzen 1032.
Scheuer (O.), siehe: Vaubel (W.).
Schicht (G.), Krystallisiervorricht. 1604*.
Schicht (H.) u. Halpern (K.), Best. der unverseifb. Bestandteile in Fetten 1156.
Schidrowitz (Ph.), Best. von Mineralsäuren in Weinessig 767. — Best. von Aldehyden u. Furfurol in Whisky 1708.
Schidrowitz (Ph.) u. Kaye (F.), Zus. von Kautschuken 1363.
Schiele (A.), siehe: Thumm (K.).
Schiele (J.), Darst. galvanischer Metallüberzüge auf Eisen unter vorhergehender elektrolyt. Dekapierung mit konz. Salpeter-Salzsäure oder einem freies Cl ergebenden Elektrolyten 384*.
Schiff (H.), Phenylbiurete u. Biuretreaktion 954.
Schilling (O.), Trockenröhrchen 201.
Schimmel & Co., Äth. Öle 1413.
Schindelmeiser (J.), s.: Kondakow (J.).
Schittenhelm (A.), Nucleinstoffwechsel 979. — siehe: Abderhalden (E.).
Schittenhelm (A.) u. Schmid (J.), Fermente des Nucleinstoffwechsels 358.
Schjerning (H.), Eiweißstoffe d. Gerste im Korn selbst u. während des Mälz- u. Brauprozesses 356.
Schläpfer (P.), Entgasung v. Steinkohlen [200].
Schlegel (H.) u. Merkel (E.), Wasserenteisenung 1709.
Schlicht (A.), Phosphormolybdänsäure als Reagens auf K 424.
Schloesser (W.) u. Grimm (C.), Messung von Titrier- u. a. Flüssigkeiten mit Meßgeräten 422.
Schloessmann (H.), Nachweis gelösten Eiweißes in Faeces 138.
Schlötter (M.), Elektrolyt. Gewinn. von Br u. J [1296].
Schlotterbeck (F.), Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan 796. 1792.
Schlüter (H.), siehe: Marcusson (J.).
Schmähling, siehe: Bischoff (C. A.).
Schmid (J.), siehe: Schittenhelm (A.).
Schmidlin (J.), Triphenylmethyl; Konst. des Benzpinakolins 255. — Hexaphenyläthan 257. — Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe 345.
Schmidt (A.), Radioaktivität von Süßwasserquellen des Taunus 1849.
Schmidt (E.), Lehrbuch der pharmaceut. Chemie [520]. [1764]. — siehe: Meyer (A.).
Schmidt (F. W.), Kolloidales weißes Zinnoxysulfid 897.
Schmidt (G.), siehe: Döbner (O.)
Schmidt (G. C.), Emanation des P 1014. — siehe: Lorentz (H. A.).
Schmidt (G. C.) u. Hechler (W.), Elektr. Leitfäh. von Salzdämpfen 1479.
Schmidt (H. W.), Zerfall von Radium A, B u. C 395. — Radioaktivitätsmessungen 1146.
Schmidt (J.), Lehrbuch d. organ. Chemie [520].
Schmidt (Julius) u. Mezger (R.), Stereoisomerie beim 9-Acetoxyfluoren; 9-Dioxyfluoren 166.
Schmidt (Julius) u. Schall (R.), 2,9,10-Trichlorphenanthren u. 2-Chlorphenanthrenchinon 166.
Schmidt (O.), Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden 1104. — Darst. v. Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem

N u. Kohle 1163*. — Verbb. von Thioschwefelsäure mit Aldehyden 1488. — Spektrochemie des N 1676.
Schmidt (W.), Atomgewichtsformel, Atomauflösung etc. [684]. [780].
Schmidt (Walter), Quecksilberchloridgehalt und antisept. Wrkg. von Sublimatverbandstoffen 186.
Schmidt-Nielsen (S.), Aussalzbarkeit des Caseins u. Paracaseins durch Kochsalz 1543. — Molkeneiweiß u. Labgerinnung 1547.
Schmitt (Ch.), Kondens. des Oxalessigesters mit Cyanessigester in Ggw. von Piperidin 461.
Schmitz (E.), siehe: v. Braun (J.).
Schneider (O.), Darst. von Leim oder Gelatine 858*.
Schneidewind (W.), Meyer (D.) und Frese (H.), Wirkung frischer Gründüngungspflanzen im Vergleich zu Salpeter 748. — Phosphorsäureversuche mit Bodenarten 748. — Wrkg. d. Phosphorsäure von Thomasmehlen 749.
Schneidewind (W.), Meyer (D.) und Münter (F.), Enzyme 743.
Schniederjost (J.), Spektrum des elektr. Hochspannungslichtbogens in der Luft 889.
Schoch (E. P.), Special Experiments and Discussions in Introductory Chemistry [80].
Schoch (E. P.) u. Hirsch (A.), Elektrolyt. Abscheidung v. Ni-Zn-Legierungen 1778.
Schöndorff (B.), Stickstoffverteilung im Harn 1442. — Ausscheidung von Fett im Hundeharn 1443. — Harnstoffbest. im norm. und zuckerhalt. Harn 1464.
Schöndorff (B.) u. Victorow (C.), Einfl. des Alkohols auf hydrolysierende Enzyme 1059.
Schönfeld, Hefeauftrieb u. Obergärung 1506. — Schleimkrankheit des Weißbieres 1592.
Schönfeld (C.), Wrkg. von Reizstoffen auf die Hefe 1445.
Schönfeld (F.) u. Dehnicke, Präzisionsgärungssaccharometer 755.
Schönfeld (O.), Gärungssaccharometer zur Best. des vergärbaren Zuckers in der Würze 1455.
Schönfeld (O.) u. Dehnicke, Nach Balling berechnete Stammwürze u. pyknometrisch best. Würze 1462.
Schönfeld (O.), Dehnicke u. Eberlein, Sarcinafrage 1468.
Schönrock (O.), Optischer Schwerpunkt v. Lichtquellen in d. Polarimetrie 926.
Scholl (R.), Löslichkeit von $AgNO_3$ in Nitrilen 1026.
Scholl (R.) u. Berblinger (H.), Einw. von Chinolin u. Säurechloriden auf Indanthren 820.
Scholl (R.), Berblinger (H.) u. Künzel (A.), Reduktionsprodd. d. Indanthrens 1133.
Scholl (R.), Berblinger (H.) u. Mansfeld (J.), Halogenderivv. d. Indanthrens 729.
Scholl (R.), Holdermann (K.), Mansfeld (J.), Kunz (M. A.) u. Stoll (C.), Flavanthren 1798.
Scholl (R.) u. Mansfeld (J.), Einw. von HNO_3 auf Indanthren 730.
Scholl (R.) u. Stegmüller (P.), Reduktionsprodd. des Indanthrens 1131.
Scholl (R.) u. Steinkopf (W.), Anlagerungsverbb. organischer Halogenide an Silbernitrat 457.
Scholl (R.), Steinkopf (W.) u. Kabacznik (A.), Reduktionsprodd. des Indanthrens 819.
Scholtz (M.), Alkaloide der Pareirawurzel 354.
Scholtz (M.) und Wassermann (E.), Stereoisomerie bei fünfwertigem Stickstoffatom und asymm. Kohlenstoffatom 972. — Sterische Hinderung der o-Substituenten bei der Ringschließung 1122.
Scholz (V.), siehe: Goldschmidt (H.).
Schoorl (N.), Farbenumschlag bei der Neutralisationsanalyse 300. — Farbindicatoren 502. 586. — Reinheitsrkk. 757. — Arsenikrk. 758. — Overzichten en Tabellen bij de Analyse [1372].
Schouten (S. L.), Methode u. App. für Enzymunters. 1842.
Schramm (W. H.), Holzvergilbung 1647. — Vergrauen der Hölzer 1647. — Farbenangaben bei Hölzern 1648.
Schreib (H.), Reinigung der Abwässer 78. — Ammoniaksodaindustrie 381.
Schreiber (F.), Gastechnik; Destillationskokerei 1000.
Schreiber (H.), Best. der Verseifungszahl von Schmierölen 998. — siehe: Walker (P. H.).
Schreinemakers (F. A. H.), Alkalichromate 450. — Mischkrystalle in ternären Systemen 524.
Schroeder (H.), Nachweis von Enzymen in dem Fruchtkörper der Lohblüte 486.
Schroeter (G.), Einw. von CO_2 auf Phenylmagnesiumbromid 1624. — Dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure 1628. — siehe: Binz (A.); Meerwein (H.).
Schroeter (G.) u. Stassen (C.), B. eines Tetramethylenringes durch Kondens. von symm. Dimethylacetondicarbonsäureester 1622.
Schroeter (G.), Wülfing (F.), Lever-

kus (O.) u. Kesseler (H.), β-Alkylzimtsäuren 1625.
v. Schrott (P.), Elektr. Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter d. Einfluß von Wärme u. Licht 7.
Schucht (L.) u. Möller (W.), Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure 66.
Schück (B.), siehe: Grossmann (H.).
Schüler (P.), siehe: Kötz (A.).
Schuler (W.), siehe: Besemfelder (E.).
Schultz (G.) u. Erber (J.), Derivate der Aminoalizarine 110.
Schultz (G.), Rohde (G.) u. Vicari (F.), Konstit. des o-Tolidins 1797.
Schultze (F.), siehe: Wagner (B.).
Schulz (F. N.), Allgem. Chemie der Eiweißstoffe [1656].
Schulze (A.), siehe: Fischer (Emil).
Schulze (E.), Glutamin 462. — Dunkelfärbung des Rübensaftes durch Tyrosin- u. Homogentisinsäuregehalt 977.
Schulze (Fr.), Analyse einer Steinhauerlunge 488.
Schulze (G.), Verh. v. Al-Anoden 1018. — Spannungsgefälle an Al-Anoden 1174.
Schulze (H.), Einw. von C_6H_5MgBr auf Kaffein etc. 1786.
Schumm (O.), Bedeutung d. Faecesunters., Nachweis von Blutungen 378. — Guajakblutprobe etc. 672. — Nachweis von Blut in Faeces 768.
Schumow-Sieber (N. O.), siehe: Dzerzgowsky (W. S.).
Schury u. Bujard, Torfbrei- u. Kohlebreiklärung 1646.
Schwalbe (C. G.), Rote, schwefelhalt. Farbstoffe 1468. — Reduktionsvermögen von Cellulosearten 1490.
Schwantke (A.), Basalte von Nordgrönland; Eisen von Uifak 869.
v. Schwartz, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung u. Verhütung der Feuer- u. Explosionsgefahr von Stoffen u. Betrieben [1764].
Schwarz (E.), Chlorkalk 696.
Schwarz (F.), Reinigen von Mineralölen, Braunkohlenteer etc. mit H_2SO_4 77*. — siehe: Holde (D.).
Schwarz (F.) u. Weber (O.), Fruchtsaftstatistik 1448.
Schwarz (L.), Desinfektion und biolog. Reinigung von Abwässern 591.
Schweikert (H.), Reinigung von W. mittels $Fe(OH)_3$; Herst. einer Lsg. von kolloidal. Eisenhydroxyd ohne Dialyse 427. 998.
Schweitzer (H.), siehe: Wohl (A.).
Schwenkenbecher u. Spitta, Ausscheidung von NaCl u. N durch die Haut 832.
Scott (F. H.), Festlegen von P in Zellen 418.
Scurti (F.), Funktion des Jods in den Seealgen 281. — siehe: Rossi (F.).
Scurti (F.) u. Perciabosco (F.), Ggw. von Allantoin u. Abwesenheit von Solanin in den Tabaksamen 282.
Seaman (W. H.), Ferrocyanidmethode zur Best. von Zink 1076.
Šebor (J.) und Šimek (L.), Elektrolyt. Gleichrichtung vom Wechselstrom 1237.
v. Seelhorst (C.), Wasserverbrauch und Wasserverdunstung v. Lehm- u. Sandboden 288. — Wasserbrauch v. Roggen, Gerste, Weizen u. Kartoffeln 290.
Seemann (J.), Kreatininbildung 1590.
Segin (A.), siehe: Thamm (R.).
Seifert (W.), Freie und acetaldehydschweflige S. und deren Wrkg. auf Organismen des Weines 286.
Seissl (J.), Relation MgO : CaO in Blättern 1441.
Self (P. A. W.) und Greenish (H. G.), Prüfung von Canthariden 1227.
Semiller (H.), siehe: Schenck (R.).
Semmler (F. W.), Buccocampher (Diosphenol) 344. — Aufspaltung des bicycl. Trioceansystems im Sabinen und Tanaceton. Cyclopentadiene 566. — Fenchon 724. — Konstit. des Terpinens, Origanols, Sabinens, Dipentens etc. 964. — Bicyclische u. tricyclische Terpene; Sesquiterpene u. Sesquiterpenalkohole 1825. — Ätherische Öle [1656].
Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Konstitution der β-Fencholensäurereihe 109. — γ- u. α-Fencholensäure 722. — Myrtenol 1410.
Semmler (F. W.) u. Bode (K.), Santalol 1827.
Senderens (J. B.), Reduktionsvermögen u. katalyt. Wrkg. des amorphen C gegenüber Alkoholen 1245.
Senft (E.), Myelinformen bildende Substanz in Gingkosamen 1635.
Senter (G.), Elektrolyse von verd. Lsgg. von SS. u. Alkalien bei niedrigen Spannungen; Auflösung von Pt an der Anode 1804. — Hydrolyt. Zers. von Chloressigsäure und ihrem Na-Salz durch W. u. Alkali; Einfluß von Neutralsalzen 1784.
Sergi (S.), Heroinismus u. Heroinomanie 1064.
Serpek (O.), Darst. von Al-N-Verbb. 1520*.
Serra (A.), Pyrrhotine 1594.
Severin (E. C.), Dibromierte Phthalsäure. Kondensationsprodd. 1119.
Sexton (A. H.), Textbook of Metallurgy [1608].
Seyde (F.), siehe: Bucherer (H. T.).

Seyewetz (A.), siehe: Lumière.
Seyewetz (A.) u. Bloch, Darst. der aromat. Sulfamate u. der Aminosulfosäuren 1792.
Seyewetz (A.) u. Poizat, App. zur Darst. von O 922.
Seyffert (H.), Weich- u. Brauwasser 1710.
Shaffer (Ph.), Stoffwechselunters. bei Gallenfistel 887.
Shemtschushny (S.), Schmelzen von KCl mit K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ u. AgCl 867. — siehe: Kurnakow (N.); Loewinson-Lessing (F.).
Shepheard (F. G.), siehe: Tilden (W. A.).
Shepherd (E. S.) u. Blough (E.), Kupfer-Zinn-Legierungen 327.
Sheppard (S. E.) und Mees (C. E. K.), Das latente Bild und seine Zerstörung 787.
Sherman (H. C.), Jahreszeitliche Verschiedenheiten in der Zus. der Kuhmilch 494.
Sherry (K. H.), siehe: Betts (A. G.).
Shields (J.), Vorrichtung zum Reinigen heißer Gase, namentlich SO_2 1161*. — Reinigung von SO_2 für den Bleikammerprozeß 1162*.
Shrewsbury (H. S.), Best. von Konservierungsmitteln in Milch 766.
Shukow (I.), Anodische Auflösung von Cu u. Hg 1248.
Shukowski (G.), siehe: Kurnakow (N.).
Shutt (F. T.) u. Charlton (H. W.), Best. des Chlors in Trinkwasser 372.
Siboni (G.), Ferro- u. Ferrisalze 760.
„Sicco", med.-chem. Institut F. G. Sauer, Hämoglobinpräparate 1473*.
Sidersky (D.), Physiko-chem. Konstanten der Fette 1144.
Sidgwick (N. V.) u. Moore (T. S), Dynamik der Tautomerie. Brillantgrün 1332.
Siebert (G.), siehe: Findlay (A.).
Siegfried (M.), Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation 76*. — Caseinokyrin 900.
Siemens (Gebr.) & Co., Elektroden für elektrolyt. Zwecke 1001*. — Geformte Körper aus Siliciumcarbid 1002*.
Siemens & Halske, Glühkörper für elektr. Licht 1471*.
Siepermann (W.), Vermeidung der Zers. v. Lsgg. der cyansauren Alkalien beim Erwärmen 1559*.
Sieveking (H.), siehe: Engler (C.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silbermann (T.) u. Ostrogovich (A.), Fuchsine, o- und m-Halogenfuchsine durch Jodschmelze 1197.
Silbermann (T.), siehe: Ostrogovich (A.).
Silberrad (O.) u. Farmer (R. C.), Hydrolyse von Nitrocellulose u. Nitroglycerin 538.
Silberrad (O.), Roy (Ch. S.) u. Glover (W. H.), Farbe, Fluorescenz u. Konstit. der Kondensationsprodd. der Mellit- u. Pyromellitsäure mit Resorcin 549.
Silfverling (A.) und Franzén (F. Z.), Sterilisieren von Fll. mit H_2O_2 etc. 918*.
Silvester (H.), siehe: Frankland (P. F.).
Šimek (L.), siehe: Šebor (J.).
Simmer (A.), Verh. der Alkaloidsalze etc. zu den Lösungsmitteln der Perforationsmethode. Reduktionswrkgg. d. Alkaloide 827.
Simmersbach (O.), Eisenindustrie [520].
Simmons (W. H.), Linaloeöl 1356.
Simon (J.), siehe: Buglia (G.).
Simon (L. J.), Synthese der Chinolinderivv. 973.
Simon (L. J.) u. Chavanne (G.), Einw. der Aldehydreagenzien auf den Glyoxylsäureäthylester 401.
Simon (O.), Cetrarsäure 88.
Simonsen (J. L.), Synthese der Terebin-, Terpenyl- u. Homoterpenylsäure 814. — Terebinsäure, Terpenylsäure u. Homoterpenylsäure 1202.
Sinclair (J. E.), siehe: Bogert (M. T.).
de Sinet (G.), siehe: de Voldere (G.).
Sinnatt (F. St.), Best. der Nitrate 808.
Sirks (H. A.), Dinitrobenzoesäuren [1372].
Sisley (P.), siehe: Barbier (P.).
Sivén (V. O.), Endogener Purinstoffwechsel beim Menschen 361.
Sjögren (H.), Einschlüsse in einem Gangquarz 659.
Skrabal (A.), Zeitlicher Verlauf d. chem. Rkk. 1087. — siehe: Artmann (P.).
Skraup (Zd. H.) u. Kaas (K.), Einw. von HNO_3 auf Ovalbumin 1508.
Skraupy (F.), Elektrizitätsleitung in verd. Amalgamen 1392.
Skworzow (V.), Sublimationsapp. 1005.
Slator (A.), Zwischenprodd. der alkoh. Gärung 651.
Slavik (F.), Kontakte von Granit mit Kalkstein 659. — siehe: Milbauer (J.).
Slowzow (B.), Labgerinnung der Milch 494.
Slubek (Z.), siehe: Friedländer (P.)
Smiles (S.) u. Hilditch (Th. P.), Aromat. Selenoniumbasen 1117. — Campher-β-sulfinsäure und Camphorylsulfoniumbasen 1495.
Smirnow (W.), Verteil. von $SnCl_4$ zwischen W. u. Xylol 1098. — Glaukonit 1217. — Schichtenbildung in Lgg. unter

dem Einfluß von Salzen 1522. — siehe: Markownikow (W.).
Smith (A.) u. Carson (C. M.), Formen des fl. Schwefels als dynam. Isomeren 927.
Smith (A. E.) u. Orton (K. J. P.), s-Tribrom-1-nitroaminobenzol 1189.
Smith (G. F. H.), Paratacamit, ein neues Kupferoxychlorid 1145.
Smith (G. Mc Ph.) u. Withrow (J. R.), Elektrolyt. Darst. von Amalgamen 1778.
Smith (H. L.), siehe: Perkin (W. H.).
Smith (S. W. J.), Thermomagnet. Analyse von Meteoriten u. Nickel-Eisen-Legierungen 1754.
Smith jun. (W.), siehe: Berl (E.).
Smits (A.), Allgemeene Chemie [1372].
Smolnikow (K.), siehe: Bischoff (C. A.).
v. Smoluchowski (M.), Kinet. Theorie der Brownschen Molekularbewegungen u. der Suspensionen 203. 1374.
Société anonyme d'électricité et d'automobiles Mors, Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit elektr. Entladungen 1518*.
Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Darst. v. Cellulosefäden aus Nitrocelluloselsgg. 859*.
Soddy (F.), Calcium als Absorptionsmittel für Gase zur Erzeug. hoher Vakua 790.
Soliman (G.), Spezialstahle 1292.
Sollmann (T.), Menschl. Chylus 906.
Somermeier (E. E.), Feuchtigkeit in Kohlen 190.
Sommelet (M.), Äther des Glykolsäurenitrils 400. — Äther mit komplexen Funktionen 871. — siehe: Béhal (A.).
Sommerfeldt (E.), Petrographie 752. — Anomale Ätzfiguren; Erklärung durch Strukturtheorie 985. — Periklas 1347. — Physikal. Krystallographie [1372].
Sonne (W.), Erinnerungen an J. Wislicenus [1004].
Souder (C. G.), siehe: Loevenhardt (A. S.).
Southerden (F.), Gasentwicklungsapp. 1117.
De Souza (D. K.), Ausscheidung von Sulfocyanverbb. aus dem Blute; deren B. in den Speicheldrüsen 1443.
Spallino (R.), siehe: Games (E.).
Spanier, siehe: Le Blanc (M.).
Spence (D.), Albane von Ficus Vogelii 1207.
Speranski (N.), Einw. von Phosphortrisulfid auf Menthon 1746.
Speranskij (A.), Kursus der Chemie [1372].
Spiegel (A.), Wertbest. von Carburierölen; Ölvergasung 849.
Spiegel (L.), F. von Paraffin u. dessen Mischungen mit hochschm. Stoffen 430. — Lokalanästhetika 1553.
Spiegel (L.) u. Spiegel (P.), Stickstoffhaltige Derivv. der Trichloressigsäure 1569.
Spielmann (P. E.), Urspr. des Gagats 658.
Spitalsky (E.), Katalyse durch Chromsäure u. ihre Salze 1308.
Spitta, siehe: Schwenkenbecher.
Spitzer (F.), siehe: Müller (E.).
Splettstößer (O.), siehe: Leuchs (H.).
Sponagel (B.), siehe: Ullmann (F.).
Sprankling (C. H. G.), siehe: Henstock (H.).
Spring (W.), Veränderungen von Phosphaten infolge Pressung oder Deformation 1388.
Sprinkmeyer (H.) u. Fürstenberg (A.), Pfeffer, Zimt, Piment, Nelken 421.
Ssacharow (N.), s.: Bogojawlenski (A.).
Ssadikow (W.), Thioglutin 1437.
Ssaposhnikow (A.), Nitrierung von Cellulose 1185. — Zers. der Nitrocellulose unterhalb d. Entflammungspunktes 1185.
Ssaposhnikow (A.), Kaschin u. Karpow, Nitrierung von Cellulose 946.
Ssidorenko (K.), Einw. von HNO_3 auf Isobutylen 399.
Staal (J. P.), siehe: Boekelman (A.).
Stacy (C. E.), siehe: Mann (E. A.).
Stadlinger (H.), Extrakt- u. Alkoholbest. im Biere 307. — siehe: Lehmann (P.); Weichardt (W.).
Stadnikow (G.), Kupfersalze der Phenylaminoessigsäure 842. — Entstehung von α-Amino- u. Iminosäuren 1184. — siehe: Zelinsky (N.).
Staehler (A.), Elektroanalyse 585. — siehe: Richards (Th. W.).
Staehlin (R.), siehe: Falta (W.).
Staněk (V.), Katalasentopographie in der Zuckerrübenwurzel 573. — Best. von Cholin u. Betain in pflanzl. Stoffen; Lecithine 1078. — siehe: Andrlík (K.).
Stange (A.), Das deutsche Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft u. Technik [684].
Stanley (F. C.), siehe: Penfield (S. L.).
Stansbie (J. H.), Einfluß kleiner Mengen von Grundstoffen im Cu auf seine Rkk. mit HNO_3 824. — Introduction to Metallurgical Chemistry [780].
Stark (J.), Lichtemission durch α-Strahlen 926. — Absorption u. Fluorescenz im Bandenspektrum u. ultraviolette Fluorescenz des Benzols 1238. — Latente Fluorescenz u. opt. Sensibilation 1526.
Stark (J.) u. Kinoshita (S.), Ultraviolette Duplets des Zn, Cd u. Hg; thermisch inhomogene Strahlung 219.

Stark (J.) u. Meyer (R.), Fluorescenz von Benzolderivv. 1526.
Stassen (C.), siehe: Schroeter (G.).
Staudinger (H.), Diphenylketen 1259.
Staudinger (H.) u. Klever (H. W.), Dimethylketen 1260.
Stecher (R.), Dörrobst 421.
Stefanini (A.), siehe: Battelli (A.).
Steffen (C.), Gewicht reiner konz. Rübenrohsäfte u. wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände 1476*.
Stegmüller (P.), siehe: Scholl (R.).
Steiger (F.), Gasentwicklungsapp. 521.
Steiger (O.), Chargenst. auf schwarzgefärbter Seide 1602.
Steimmig (G.), siehe: Thiele (J.).
Stein (H.), siehe: Diels (O.).
Steinkopf (W.), App. zum Krystallisieren und Filtrieren in indifferenten Gasen 784. — Trichloracetimidomethyläther 1735. — siehe: Scholl (R.).
Steinkopf (W.) u. Bohrmann (L.), Nitroacetonitril; halogenierte Amidoxime 1733.
Stenquist (D.), Leitvermögen von KJ, KBr u. KCl in A. u. CH_3OH 527.
Stepanow (A.), Halogenbest. in organ. Verbb. mittels Na u. A. 300.
Stepanow (N.), Löslichkeit der Nitrocellulose 1109.
Stern (M.), siehe: Diels (O.).
Steudel (H.), Nucleinsäure aus Thymus u. aus Heringsmilch 124. — Oxydation der Nucleinsäure 828.
Steuer (A.), Asphaltvorkommen 986.
Steuernagel (C.) u. Grosse-Bohle (H.), Einfluß der Niederschläge u. Abwässer auf die Zus. des Rheinwassers 1556.
Stewart (A. M.), siehe: Corbin (H. E.).
Stewart (A. W.), Wrkg. der Ungesättigtheit u. der Stereoisomerie auf Absorptionsspektren u. Drehungsvermögen 1181.
Stiasny (E.), Wrkg. der Kalkäscher 140.
Stiepel (C.), Festmachen von Petroleum u. dgl. 78*.
Stiles (P. G.), siehe: Patten (J. B.).
Stillwell (A. G.), Spanischer Pfeffer 130.
Stobbe (H.), Desmotrope Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperaturen 1681.
Stobbe (H.) u. Müller (E.), Molekulargewichtsbest. des Acetessigesters in gefrierendem Chlf. 1682.
Stock (A.) u. Bodenstein (M.), Zers. v. SbH_3 693.
Stock (A.), Gomolka (F.) u. Heynemann (H.), Zers. des SbH_3 691.
Stockhausen (F.), Hefenanalyse 1514.
Stockmeier (H.), Chem. Metallbearbeitung etc. 1815.
Stoecker (M.), Best. des Heizwertes u. Hypothese von Welter 1704.
Stoermer (R.), Synthesen v. Aldehyden u. Ketonen aus asymm. disubstituierten Äthylenglykolen 816. — 1-Phenyl-5-methylpyrazol 824.
Stoermer (R.) u. Martinsen (O.), Phosphortribromid als Reduktionsmittel; Umwandl. v. Pyrazolonen in Pyrazole 1335.
Stoffel (A.), Binäre u. ternäre Legierungen von Sn, Pb, Bi u. Cd 1310.
Stohr (E.), siehe: Brand (K.).
Stokes (H. N.), Ferro- und Ferrisulfide 1663. — Einw. von Lsgg. auf Pyrit u. Markasit 1752.
Stoklasa (J.), Wrkg. des Stallmistes 1702.
Stoklasa (J.), Ernest (A.) u. Chocenský (K.), Anaerobe Atmung der Samenpflanzen; Atmungsenzyme 744. 1275. 1750. — Glykolytische Enzyme im Pflanzenorganismus 828. 1141.
Stoklasa (J.) u. Vitek (E.), Einfluß von Kohlehydraten u. organ. SS. auf die Denitrifikationsprozesse 59.
Stoll (C.), siehe: Scholl (R.).
Stollé (R.), Überführ. von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbb. 1055. — Kondens. von Formaldehyd mit Hydrazinhydrat 1671.
Stollé (R.) u. Weindel (A.), Dihydrazidchloride substituierter Benzoesäuren 354.
Stolze (F.), Katechismus der photograph. Laboratoriumsarbeiten [80].
Stone (G. C.) u. Waring (W. G.), Zinkerzanalyse 1599.
Strache (H.), Jahoda (R.) u. Genzken (U.), Autolysator zur fortlaufenden automat. Gasanalyse 662.
Strandmark (J. E.), Celsian u. andere Barytfeldspäte 1216.
Strasburger (E.), Atropinnachweis in Kartoffelknollen 743.
Strasburger (E.), Noll (E.), Schenck (H.) u. Karsten (G.), Lehrbuch der Botanik [520].
Strauß (E.), siehe: Abderhalden (E.).
Strauß (H.), Indol im Mageninhalt 1064.
Strecker (K.), Hilfsbuch für die Elektrotechnik [1004].
Stremme (H.), Erdöl u. seine Entstehung [520].
Stritar (M. J.), Best. kleiner Mengen v. Äthylalkohol 874. — siehe: Fanto (R.).
v. Stritzky, siehe: Le Blanc (M.).
Strohmer (F.), Felddüngung mit Stickstoffkalk zu Zuckerrüben 1451.
Strow (A.), siehe: Whitney (W. R.).
Strunz (F.), J. B. van Helmont [860].
Struve (H.), Feuervergoldung u. Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen 1281.

de Stucklé (H. W.), App. zur Darst. v. Schwefelzink 857*.
Stürenburg (C.), siehe: Namias (R.).
Stutzer (A.), Gehalt von Wiesengräsern an Kali etc. 281. — Verss. in Vegetationsgefäßen über die Wrkg. v. Kalkstickstoff 289. — Wrkg. des Woltersphosphats 289. — Vegetationsversuche in kupferhaltigem Boden 289. — Wrkg. von Kalksalpeter 1279. — Wrkg. von Nitrit und Impferde auf Sojabohnen 1279. — Wrkg. v. $(NH_4)_2SO_4$ bei Ggw. v. organ. Subst. u. $CaCO_3$ im Boden 1280. — siehe: Lienau (D.).
Subow (P.), Verwend. des elektrolyt. O in der calorimetr. Bombe 909.
Suchannek (W.), siehe: Kaufler (F.).
Sudborough (J. J.) u. Thomas (J.), Addit. von Br an Zimtsäure u. deren Ester 411.
Süchting (H.), Wrkg. von Chilesalpeter u. $(NH_4)_2SO_4$ 1280.
Süvern (K.), Künstl. Seide [860].
Sugden (H. S.), siehe: Ireland (G. W.).
Suhl (R.), siehe: Zincke (Th.).
Suida (W.), Ursache der Färbung animalischer Fasern 677. — siehe: Gelmo (P.).
Sullivan (A. L.) u. Crampton (C. A.), Krystallin. Aussehen v. Calciumtartrat als Mittel zum Nachweis von Weinsäure 374.
Sundström (S.), Ernährung bei frei gewählter Kost 650.
Surenjanz (J.), siehe: Tschugajew (L.).
Surie (J. S.), Pfefferfälschung 1806.
von Sury (J.), Radioaktivität v. schweizerischen Mineralquellen 1282.
Suter (M.), siehe: Lunge (G.).
Svedberg (T.), Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lsgg. 148. 399. — Stabilität kolloidaler Lsgg. 1088. — Elektrische Kolloidsynthese 1089.
Svoboda (H.), Silberzahlmethnde v. Wijsman u. Reijst 846.
Swarts (F.), Bildungswärme organ. Fluorverbb. 334.
Syme (W. A.), siehe: Acree (S. F.).
Széki (T.), siehe: Fabinyi (R.).
Szilágyi (J.), Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation [684].
Szilárd (B.), Uranylsilberchromat 228. — Kolloidale Verb. des Th mit U 612.
Szilárd (B.) u. Pásztor (M.), Zusatzmittel für alkal. Entwickler, um Entwicklungen bei Tageslicht ausführen zu können 1475*.
v. Sztankay, Anisotheobromin 1806.
v. Szyszkowski (B.), Neutralsalzwrkg. 1304.
Taber (W. C.), Löslichkeit von $CaSO_4$ in phosphorsauren Lsgg. 324.
Tafel (J.), B. v. Quecksilberalkylen 17.
Tambor (J.), siehe: v. Kostanecki (S.); Ludwinowsky (S.).
Tamburello (A.), siehe: Palazzo (F. C.).
Tammann (G.), Innere Kräfte u. Eigenschaften der Lsgg. [1296]. — siehe: Guertler (W.).
Tandler (R.), Verdampfung 1612.
Tanret (C.), Ergotinin 53.
Tate (W.), siehe: Lundén (H.).
Tattersall (G.), siehe: Perkin (W. H.).
Taub (L.), siehe: Dimroth (O.).
Teclu (N.), Vorlesungsapparate 1561. — Gasentw.-App. mit höherem Druck u. App. zur Best. der CO_2 1766. — Ermittlung der Explosionsgrenzen in Gasgemengen 1769.
Teichert (K.), Als Żur bezeichnete Mehlteiggärung 363.
Teillard Rancilhac de Chazelles (M. J. R.), Glasersatz 916*.
Telle (H.), Kamala u. Rottlerin 48. 1333.
Temme (P.), siehe: Harries (C.).
Terada (T.), siehe: Honda (K.).
Ter-Gazarian (G.), siehe: Guye (P. A.).
Tertsch (H.), Vesuvaschenfall 1509.
Teyxeira (G.), Milchind. in Perugia 653.
Thamm (R.) u. Segin (A.), Fruchtsaftstatistik 983.
Thaysen (H.), Gummihaltiges Opium 58. — E. u. D. des Leinöls 58.
Theimer, E., siehe: Grün (A.).
Thiel (E.), siehe: Franke (A.).
Thiele (E.) u. Linkmeyer (R.), Erzeugung künstl. Fasern 1472*.
Thiele (H.) u. Deckert (H.), Unters. der techn. Kohlensäure; Abhängigkeit des Druckes vom Reinheitsgrade 1756.
Thiele (H.) u. Wolf (K.), Abtötung von Bakterien durch Licht 492.
Thiele (J.), App. z. Schmelzpunktsbest. 1233.
Thiele (J.) u. Steimmig (G.), Siebengliedrige Ringe aus β-Diketonen u. o-Diaminen 1138.
Thiéry, Anwend. von Phthalophenon z. Nachweis von HCN 994.
Thörner (W.), Photograph. Universalapp. 1068.
Thole (F. B.), siehe: Dunstan (A. E.).
Thomae (C.), Keton-Ammoniakverbb. 808. — Einw. v. NH_3 auf Acetophenon 809.
Thomae (C.) u. Lehr (H.), Einw. v. NH_3 auf Methyl-p-tolylketon 809. — Methylpropylketonammoniak 810. — Methyl-p-tolylketon 810.
Thomas (F.), siehe: Bentley (W. G.).
Thomas (H. H.), Epidot von Invernessshire 986.

Thomas (J.), s.: Sudborough (J. J.).
Thomas (V.), Chlorierung mittels Thallochlorid 714. — Molekularverbb. der Metallhalogenide mit orgau. Verbb. 1248.
Thomas (W.), Milchsäureprobe 849.
Thomlinson (J. C.), Thermochemie des N 690. — Schwefel 1170. — Thermal. Verh. des P in seinen Verbb. 1306.
Thompson (J.), siehe: Curtius (T.).
Thompson (J. H.) u. Rudwood (B.), Handbook on Petroleum [600].
Thoms (H.), Rottlerin 687. 1800. — Mohnbau u. Opiumgewinnung 1057.
Thomsen (J. E.), Analyse des Pigments in einer eine brennbare Substanz enthaltenden Farbe 72.
Thomsen (P.), Nitrobakterien im Meere 1210.
Thomson (D.), siehe: Patterson (T. S.).
Thomson (J. J.), Strahlen von posit. Elektrizität 1768.
Thorpe (J. F.), Rk. von Farbstoffen der Oxazinreihe 1337. — siehe: Atkinson (E. F. J.); Dehn (F. B.).
Thorpe (T. E.), Joseph Priestley [80]. — siehe: Clarke (F. W.).
Thumm (K.) u. Schiele (A.), Sterilisierung u. Filterung v. Trinkwasser durch das Ferrochlorverf. 1556.
Tichomirow (W.), Intracelluläre Einschlüsse im Blatte v. Rhamnus cathartica 856.
Tickle (Th.), Extraktion des Morphins 1054.
Tiffeneau, Wander. der Phenylgruppe; Fixierung der HOJ u. Abspaltung der HJ 39. — Wanderung der Phenylgruppe; Struktur mit freien Valenzen der Zwischenprodd. 160. — Methovinylbenzol u. Homologe; molekulare Wanderungen 1200. — Methovinylbenzol u. Homologe 1577.
Tiffeneau u. Dorlencourt, Umlagerung des Hydrobenzoins: Alkylhydrobenzoine u. trisubstit. aromat. Glykole 726.
Tilden (W. A.) u. Blyther (D. F.), Vom Pinen abgeleitete Aminodicarbonsäure 252.
Tilden (W. A.) u. Shepheard (F. G.), Dihydropinylamin (Pinocamphylamin) 252.
Timm (F. C. W.), Erzeugung von Eisenschwamm aus Erzen u. dgl. durch regenerierte heiße Gichtgase 1471*.
Timmermans (J.), Dissoziation gel. Stoffe u. ihre Reaktionsfähigkeit 1006. — Krit. Lösungstemperatur ternärer Gemenge 1008. — Kritische Zustände 1478.
Tingle (J. B.) u. Blanck (F. C.), Nitrierung von Anilin u. Derivv. 682.
Tingle (J. B.) und Williams (L. F.), Acylderivv. des o- u. p-Aminophenols 806.
Titherley (A. W.), Laboratory Course of Organic Chemistry [860].
Tjaden u. Graepel, Bremische Abwässer 1159.
zum Tobel (K.), Aufbewahrung u. Benutzung leicht zersetzlicher Fll. in einer Liegeflasche 140*.
Toepfer (G.), siehe: Freund (E.).
Tollens (B.), siehe: Fickendey (E.); Maurenbrecher (A. D.).
Tolman (L. M.) u. Trescot (T. C.), Best. von Estern, Aldehyden u. Furfurol in Whisky 192.
Tomarkin (E.) u. Heller (O.), Formaldehyddesinfektion mit Autan 746.
Tommasina (Th.), Konstit. des Atoms 1562.
Torrese (R.), Inversionsvermögen von Pseudosäuren mit komplex. Funktion 875.
Torrey (H. A.) u. Kipper (H. B.), Hydrazone aromat. Oxyketone. Alkaliunl. Phenole 959.
Torrey (H. A.) u. Zanetti (J. E.), Furoylessigsäureäthylester 570.
Tóth (J.), Kohlenoxydbest. im Tabakrauche 676. — Einzelbest. der im Tabak vorkommenden, nicht flüchtigen SS. 1465.
Traube (J.), Valenz, Lichtbrechung u. Volumen. Die Refraktionsstere 785. 923. — Assoziierte Stoffe 924. — Volumen u. Valenz. Atom u. Elektron 1087. — Verhalten von Stoffen bei ihren krit. Temperaturen 1376.
Traube (J.) u. Wolffenstein (R.), Eisenpräparate 1472*.
Traube (W.), Darst. von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren 483*. — Darst. von Körpern der Zus. von Carboxalkyldialkylbarbitursäuren 496*.
Trautz (M.), Photochem. Verzögerung u. Temperaturkoeffizient von Rkk. 209. — Photochemie 925.
Trautz (M.) u. Henning (H.), Beziehung zwischen innerer Reibung u. Gasabsorption 3.
Travers (M. W.) u. Usher (F. L.), Verhalten von Stoffen bei ihrer krit. Temperatur 4. 320.
Treadwell (F. P.), Lehrbuch der analyt. Chemie [860].
Trechcinski (R.), Elektrolyt. Darst. des Chloroforms 13.
Treitschke (W.), siehe: Beck (K.).
Trescot (T. C.), siehe: Tolman (L. M.).
Tresh (J. C.) u. Porter (A. E.), Preservatives in Food and Food Adulteration [144].
Trillat (A.), Formaldehyd u. seine Poly-

merisationsprodd. in den Verbrennungsprodd. des Zuckers 463. 630. — Bitterkrankheit der Weine 746.
Trillat (A.) u. Sauton, Best. des Caseins im Käse 589. — Aldehyde in Käsen; deren Rolle bei der B. des bitteren Geschmackes 1213. — B. der Aldehyde in den Käsen 1447. — Bittere Milch 1700.
Trivelli (A. P. H.), s.: Eijkman (P. H.).
Trobridge (F. G.), In Kohlen u. Kohlenstaub eingeschlossene Gase 754.
Troeger (J.), siehe: Bodländer (G.).
Troeger (J.) u. Puttkammer (G.), Gefärbte Hydrazinsulfosäuren 808.
Troost (L.) u. Píchard (E.), Précis de Chimie [200].
Trotman (S. R.), Benzin zum Entfetten 772.
Truchot (P.), Oxydierendes Rösten des Pyrits u. der Blende; mechan. Röstöfen 1291.
Truffi (F.), Gaserzeuger 781.
Tsakalotos (D. E.), Schmelzpunkt der Methanhomologen 702. — siehe: Baume (G.).
Tschechowitsch (W.), Saurer Phthalsäureester des β-Methylcyclohexanols 1407.
Tschelinzew (W.), Thermochem. Unters. der Zers. von magnesiumorgan. Ätherkomplexen durch W. 331. — Bildungswärme der magnesiumorgan. Verbb. aus den Elementen u. Wärmetönung ihrer Darstellungsrk. 331. — Einfl. der Radikale auf die komplementären Valenzen des O 704. — Isomerie unter Oxoniumverbb. 948.
Tscherne (R.), siehe: Herzig (J.).
Tschernik (G.), Monazit u. Xenotim 1215. — Yttrocerit u. Topas 1216.
Tschirch (A.), Harze, Harzbehälter, Milchsäfte [684].
Tschirch (A.) u. Cederberg (H.), Glycyrrhizin 1799.
Tschirch (A.) u. Edner (J.), Engl. u. französ. Rhabarber 1808. — Wertbest. des Rhabarbers 1811.
Tschirch (A.) u. Wolff (M.), Sadarak 814. — Abietinsäure im Harzöl 1831.
Tschirwinski (Wl.), Podolit 1758.
Tschitschibabin (A. E.), Äthylpropenyläther 89. 796. — Pentaphenyl- u. Hexaphenyläthan 724. — Verb. von Essigsäure mit HBr 798. — Diphenyl-γ-pyridylcarbinol 816.
Tschugajew (L.), Synthese d. α-Diketone 707. — Beständigkeit von Metallaminverbb. 708. — Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad v. Komplexverbb. 1178.
Tschugajew (L.) u. Surenjanz (J.), Komplexe Verbb. des Oxalendiamidoxims 709.
Tswett (M.), Spektralanalyt. Unterss. über Chlorophylline u. Chlorophyllane 1631.
Tuck (W. B.), Oxyazoverbb. 1404. — siehe: Bentley (W. H.).
Türk (F.), siehe: Rosenthaler (L.).
Türk (H. O.), siehe: Harries (C.).
Tunmann, Folia uvae ursi; mikrochem. Nachweis des Arbutins 196. — Calciumoxalat in der Radix Columbo 643. — Faulbaum u. seine Glucoside 1056. — Laminaria 1440.
Turnau (R.), siehe: Meyer (H.).
Turner (H. J.), Entw. v. O aus Na_2O_2 789.
Turner (J. L.) u. Vanderkleed (Ch. E.), Best. von Acetanilid u. Phenacetin in pharmazeut. Präparaten 1641.
Turrentine (I. W.), Kupferkathoden in HNO_3 867.
Tutin (F.), Redukt. der Umbellulonsäure 1256. — Redukt. des Hydroxylaminodihydroumbellulonoxims 1256. — siehe: Lees (F. H.).
Tutin (F.) u. Hann (A. C. O.), Natürl. u. synthet. Glycerylphosphorsäuren 530.
Tutton (A. E. H.), Ammoniumselenat; Isodimorphie in der Alkalisalzreihe 448.
Twiss (D. F.), s.: Frankland (P. F.); Price (T. S.).
Twyman (F.), Spektralphotometer 1374.

Ubbelohde (L.), Abgekürztes Vakuummeter mit wieder herstellbarer Leere 1085. 1298.
von Ubisch (G.), Galvanometer als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen 1609.
Uhler (H. S.), siehe: Jones (H. C.).
Ullmann (F.) u. Denzler (W.), o-Aminobenzophenonderivate 346.
Ullmann (F.) u. Korselt (J.), Dichlordiphenylsulfon 956.
Ullmann (F.) u. Panchaud (L.), Euxanthon 172.
Ullmann (F.) u. Sponagel (P.), Phenylierung von Phenolen 158.
Ullmann (M.), Deutsche chem. Dünger-Industrie [684].
Ulpiani (C.) u. Chjeffi (G.), Einw. von Schwefelammonium auf α,α-Dichloramide u. auf α-Ketoamide 35.
Ulpiani (C.) u. Parrozzani (A.), Best. von Citronensäure im Citronensaft 69.
Ulrich, siehe: Haitinger (L.).
Ulrich (C.), siehe: Küttner (S.).
Ulrich (Th.), Columbin 1423.
Underhill (F. P.), V. von Milchsäure im Harn einer Schwangeren 1558. — siehe: Mendel (L. B.).
Underhill (F. P.) u. Closson (O. E.), Adrenalin-Glucosurie; Einfl. von Adrenalin auf den Stickstoff-Stoffwechsel 490.

Urano (F.), Einw. von Säureanhydriden auf Kreatin u. Kreatinin 462. — Bindung des Kreatins im Muskel 487.
Urbain (G.), Elemente, die die Phosphorescenz der Mineralien hervorrufen 389.
Urbain (G.) u. Demenitroux (M.), Atomgewicht des Dysprosiums 10.
Urbain (G.) u. Scal (C.), Ultraviolettes Phosphorescenzspektrum der Flußspate. Veränderungen d. Phosphorescenzspektrums eines Elementes in demselben Lösungsmittel 687.
Urban (J.), siehe: Andrlík (K.).
Uschakow (A.), Einw. von H_2O_2 auf Diphenylamin in schwefelsaurer Lsg. 406.
Usher (F. L.), siehe: Travers (M. W.).
Utermann (A.), siehe: Witt (O. N.).
Utz (F.), Best. des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen 373.

Valentine (W.), siehe: Betts (A. G.).
Valentiner (S.), siehe: Holborn (L.).
Valerio (A.), siehe: Namias (R.).
Vamvakas (J.), Nesslersches Reagens zur Charakterisierung der Gummiarten 676. — Nesslersches Reagens zur Charakterisierung der Gelatine 1158. — Nachw. von Gelatine im Stärkesirup 1706.
Vandam (L.), Best. der Reichert-Meißlschen Zahl in Butter 589. — Best. der kritischen Lösungstemperatur d. Butter in A. 1810.
Van den Driessen Mareeuw (W. P. H.), Best. von Saccharin in Kakaopulver 1155.
Van der Haar (A. W.), Best. des Hydrastingehaltes von Extractum Hydrastis canadensis fluidum 379.
Van der Harst (J. C.), Chloroform zur Narkose 368.
Vanderkleed (C. E.), Darst. des aktiven Prinzips der Nebennieren 487. — siehe: Turner (J. L.).
Van der Laan (F. H.), Destillationsmethode zur Best. des Wassergehaltes in Nahrungsmitteln 1809.
Van der Leck (J.), Aromabildende Bakterien 364.
Van der Marck (J. L. B.), Gallenbestandteile in Frauenmilch 1064.
Vandevelde (A. J. J.), Enzymatische Rkk. 748. — Metallische Substitution 1392.
Van Deventer (C. M.), Passivität von Al gegen HNO_3 1017. — Erstarrungsdruck bei Moissans Diamantendarst. 1773.
Van Deventer (C. M.) u. Cohen (E.), Physikal. Chemie für Anfänger [920].
Van Dijk (G.), Elektrochem. Äquivalent des Ag 397.
Van Dormael (J.), Best. der freien SS. in Superphosphaten 1455.
Van Ekenstein (W. A.) u. Blanksma (J. J.), Benzaldehyd- u. Toluylaldehydderivate der Oxysäuren 714. — Benzalderivate der Zucker u. Glucoside 714.
Van Emster (K.), Dichte u. Prozentgehalt von wss. Überchlorsäurelsgg. 866.
Van Gysegem (J.), n-Methylheptylcarbinol 529.
Van Hove (Th.), Darst. einfacher Äther 235.
Vanino (L.) u. Hartl (F.), Rk. zwischen Goldchlorid u. Formaldehyd bei Ggw. von NaOH 1099.
Van Itallie (E. J.), Nachw. von Tran in Seife 192.
Van Laar (J. J.), Endotherme und exotherme Dissoziationsprozesse 442. — Anomale Siedepunktserhöhung u. Molekularzustand des Lösungsmittels 861. — Dissoziation von gesättigten Lsgg. eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln u. von Lsgg. im Teilungsgleichgewicht 1523.
Van Laer (H.), Diastatische Katalyse v. H_2O_2 389. — Durch Borate erzeugte Koagulationserscheinungen. Agglutination der Hefe 834. — Enzymatische Verzuckerung der Stärke 946.
Van Ledden Hulsebosch (C. J.), App. zum Aufbewahren von u. Titrieren mit Lauge 370.
Van Leent (F. K.), Analyse der voornaamste Vette Lichamen [1476].
Van Leeuwen (J.), siehe: Docters Van Leeuwen (J.).
Van Romburgh (R.), siehe: Cohen (E.).
Van't Hoff (J. H.), Franklandit u. eine dem Boronatrocalcit verwandte Verb. 1458. — siehe: Meyerhoffer (W.).
Van't Kruijs (M. J.), Best. des Kalkgehaltes des Mergels 756.
Vanzetti (B. L.), siehe: Bruni (G.).
Vaubel (W.), Molekulargröße des Indigos 48.
Vaubel (W.) u. Scheuer (O.), Best. der Gerbsäure in Gerbstoffen 675.
de Vecchi (B.), In CH_3OH gelöstes Photoxylin als Einbettungsmittel 190.
v. Vegesack (A.), Zink-Thallium- u. Zink-Eisen-Legierungen 620.
v. d. Velden (R.), Katalase der Frauenmilch 1342.
Veley (V. H.), Reaktionen zwischen SS. und Methylorange 63. — Affinitätskonstanten der Aminocarbon- und Aminosulfosäuren, best. mit Methylorange 403. 1402.
Vender (V.), Ungefrierbare Pulver und Sprengstoffe 1001.

Veraguth (H.), siehe: Willstätter (R.).
Verda (A.), Zers. der Lsgg. beständiger Mineralsalze; Einfluß des Lichtes 1892.
Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Reinigung v. Arsenchlorverbb. enthaltenden Gasen, insbes. von aus den Sulfatöfen kommenden Salzsäuregasen 1081*.
Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Essigbereitung unter Verwendung von Metallsalzen 918*.
Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Luftpumpe 522. — Schüttelapparate 601.
Verneuil (A.), siehe: Wyroubow (G.).
Vernon (H. M.), V. von Erepsin im Pankreas 649.
Verschaffelt (J. E.), Zusammendrückbarkeit und Kondensation von CO_2-H-Gemischen 447.
Veselý (V.), siehe: Votoček (E.).
Vesterberg (A.), Couiferenharzsäuren 569. — Titerstellung von Säuren durch Mg 1071.
Vetere (V.), Nachweis von Farbstoffen in Teigwaren mit CCl_4 1859. — Best. von SO_2 im Wein 1640.
Vibert (C.), Précis de Toxicologie [520].
Vicari (F.), siehe: Schultz (G.).
Victorow (C.), siehe: Schöndorff (B.).
Vidal (R.), Unwahrscheinlichkeit der Hypothese von Kekulé 1787.
Vieweg (W.), Zellstofforschungen 677. — siehe: Wichelhaus (H.).
Vignon (L.), Funktionen d. Gewebe 517. — Farbe u. Ionisation 942. 1775.
Vignon (L.) u. Mollard (J.), Verteilung der SS. zwischen Gewebe u. W. 772.
Vigouroux (É.), Verb. von Cu u. Si 702. — Kupfersilicide 771. — Reinigung d. krystallisierten Si; Verunreinigungen bei der Darst. des Kupfersilicids 790. — Redukt. der Oxyde durch Al; Darst. des Chroms 792. — Darst. von reinem Cu 794. — Einw. von $SiCl_4$ auf Cr 985. — Nickel-Zinn-Legierungen 1664. — Aus Nickel-Zinn-Legierungen isolierte Körper 1664.
Vigouroux (É.) u. Arrivant (G.), B. u. Darst. des Titantetrachlorids 794. 1895.
Villard (P.), Positive Lichtsäule u. Melde-Effekt 1720.
Villiers (A.), Regulierung von Temperaturen 1878.
Vintilesco (J.), Syringin u. Jasmiflorin 902.
Visser (H. L.), Nitron als mikrochem. Reagens 802.
Vitali (D.), Einw. von nasc. H auf Metallverbb. bei Ggw. von Arsensauerstoffverbb. 1095.
Vitek (E.), siehe: Stoklasa (J.).
Völker (W.), Acidimetrie des Harnes 194.
Völtz (W.), Amidsubstanzen im Stoffwechsel 127. — Einfl. des Asparagins auf die Erzeugung d. Milch u. ihrer Bestandteile 290. — Verwertung des Betains durch den Wiederkäuer 650.
Vogel (H. W.), Photochemie und photograph. Chemikalien [520].
Vogel (J. H.), Abwasser 1761.
Voghera (M.), siehe: Levi (M. G.).
Vogt (J. H. L.), Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen 659. — Schmelzpunktserniedrigung der Silicatschmelzlsgg. 1216. — Anchieutektische u. anchimonomineralische Eruptivgesteine 1218. — Magmatische Ausscheid. von Eisenerz im Granit 1348.
Voit (C.), Eiweißzers. bei Atemnot 1553.
Voit (F. W.), Vork. von Kimberlit in Gängen und Vulkanembryonen 1147.
Vojtěch (V.), siehe: Baborovsky (G.).
de Voldere (G.), Analyse quantitative appliqué à l'industrie [1872].
de Voldere (G.) u. de Smet (G.), Unters. brennbarer Gase 842.
Volhard (J.), siehe: Barnstein (F.).
Vollrath (F.), Fettbest. mittels CCl_4 1810.
Volpino (A.), siehe: Barbieri (G. A.).
Vondráček (R.), Sulfatisierende Röstung der sulfidischen Erze 1292.
Vorländer (D.), Schmelzen u. Krystallisieren 840. — Substanzen mit mehreren festen u. mehreren fl. Phasen 1775.
Vortmann (G.), Elektrolyt. Pb-Best. 1512.
Voswinkel (A.), siehe: Lauch (R.).
Votoček (E.), Nachweis v. Sulfiten neben Thiosulfaten u. Thionaten 848.
Votoček (E.) u. Jelínek (J.), Hydroxylderivv. des Malachitgrüns 725.
Votoček (E.) u. Kastner (J.), Rhamnosid aus Ipomoea turpethum 978.
Votoček (E.) u. Veselý (V.), Nachweis von lose gebundenen Methylengruppen 761.
de Vries (J. J. O.), s.: Ott de Vries (J. J.).

Wachendorf (F.), Darst. von Hartmattlacken 1871*.
Wachsmuth (W.), s.: Bischoff (C. A.).
Wacker (A.), siehe: Wallach (O.).
Wada (T.), Japan. Mineralien 1638.
Wagner, Fettgehalt von Eselinmilch 420.
Wagner (A.), Substituierte Rhodaninsäuren u. ihre Aldehydkondensationsprodd. 971. — Wasserverteilungsapp. 1878.
Wagner (B.), Rinck (A.) u. Schultze (F.), Einstellung von Normallsgg.; Ar-

beiten mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 189.
Wagner (H. W.), Nachw. der HNO_3 u. HNO_2 666.
Wagner (L.), Elektr. Bleicherei [600].
Wagner (R. F.), Emaillieren von Eisenwaren unter Benutzung von Erdalkaliphosphaten 1474*.
Wahl (A.), Benzoylglyoxylsäureäthylester 1035. — Azokörper aus Benzoylessigsäureäthylester 1492.
Wald (F.), Atomgewichte 1298.
Walden (P.), Opt. Aktivität u. Entstehung des Erdöls 582. — Organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel; Lösungswärmen 1379. — Lösungs- u. Dissoziationswärmen 1611.
Walker (J.), Affinitätskonstanten methylierter Aminosäuren 410. — Introduction to Physical Chemistry [1656].
Walker (P. H.) u. Schreiber (H.), Best. des in Erzen als Carbonat u. Silicat enthaltenen Zn 1076.
Wallach (O.), Terpinen 887. — Sabinen; Bez. zum Terpinen 889. — Dipenten 891.
Wallach (O.) u. Boedecker (F.), Terpinen 160. — Terpinenol des Majoranöls 891.
Wallach (O.), Wacker (A.) u. Mallison (H.), Kondensationsprodd. aus Cyclohexanon 562.
Wallach (O.) u. Wienhaus (H.), Terpene u. äth. Öle 1746.
Wallerant (F.), Fl. Krystalle von Ammoniumoleat 24. — Schraubenförmige Einwicklung bei krystallisierten Körpern 88. 460. 1477. — Fl. Krystalle v. Cholesterylpropionat 88.
Walter, siehe: Wegscheider (R.).
Walter (B.), B. u. Spektrum des Metalldampfes im elektr. Funken 225.
Walter (C. H.), Journal of Atomistics, Ionologie and Raumchemistry [199]. [684].
Walter (H. L.), Organ. Chemie [1656].
von Walther (R.), Einw. von Bromacetophenon auf Thioharnstoffe 1500.
v. Walther (R.) u. Greifenhagen (H.), Einw. von Bromacetophenon auf Senföle u. Thiourethane 1501.
Wandel (O.), Lysol- u. Kresolvergiftung 885.
Wanz (F.), siehe: Bamberger (M.).
Warburg (E.), Lehrbuch der Experimentalphysik [860].
Warburg (E.) u. Leithäuser (G.), Oxydation des N bei der Wrkg. der stillen Entladung auf Luft 1173.
Waring (W. G.), siehe: Stone (G. C.).
Warren (C. H.), Best. v. Niob u. Tantal in Ggw. von Ti 761. 1153. — siehe: Hidden (W. E.).
Warschauer (F.), s.: Hollauer (A.).
v. Wartenberg (H.), Cyan-, Cyanwasserstoff- u. Acetylengleichgewicht 800.
Wasmer (E.), Selbsttätiger Filterfüllapp. 921.
Wassermann (A.), siehe: Kolbe (W.).
Wassermann (E.), siehe: Scholtz (M.).
Wassmuth (A.), Leitfähigkeit d. Harns bei Anwesenheit von Eiweiß 180.
Watanabe (T.), siehe: Moissan (H.).
Watt (A.), Leather Manufacture [144]. — Volumetr. Zuckerbest. 768.
Watts (H. F.), Wolframsäurebest. in Wolframerzen 760.
Weber (G.), siehe: Davidsohn (J.).
Weber (H.), Kohlenglühfäden für elektr. Glühlampen [1296].
Weber (O.), siehe: Schwarz (F.).
Weber (S.), siehe: Forschbach (J.).
Webster (C. S. St.), Fluorescenz, Luminescenz u. Konstit. 525.
Webster (M. H.) u. Pursel (R. C.), Best. von Strychnin in Nux vomica 1079.
Webster (T. A.), s.: Nierenstein (M.).
Wedding (H.), Grundriß der Eisenhüttenkunde [600]. — Nickeleisen 999.
Wedding (H.) u. Müller (W.), Kupfer im Eisen 592.
Wedekind (E.), Mit grüner Chemiluminescenz verbundene Rk. 242. — Santonin 686. — Magnet. Verbb. aus unmagnet. Elementen 936. — Autoracemisierung v. opt.-akt. Ammoniumsalzen 954. — Organ. Chemie [1872]. — Stereochemie des 5-wert. N [1656]. — s.: Fröhlich (E.).
Wedekind (E.) u. Fetzer (K.), Chromborid 698. — Ferromagnet. Verbb. von Mn mit B, Sb u. P 1566.
Wedekind (E.) u. Fröhlich (E.), Aktivierung der Äthylmethylbenzylphenylammoniumbase 334. — Asym. Ammoniumsalze der p-Phenetidinreihe; Aktivierung des Methylallylbenzyl-p-äthoxyphenylammoniums 1251. — Asymmetr. Ammoniumsalze des p-Anisidins 1252.
Wedekind (R.) & Co., Darst. eines Chloradditionsprod. der Anthraflavinsäure 1366*. — Darst. von Trichloranthraflavinsäure 1651*.
Wedemeyer (K.), Njave-Butter 654. — Canariöl 748.
Wedge (U.), Zusammenballen v. Schwefelkiesklein mit einem Metallsulfat als Bindemittel 1712*.
Weehuizen (F.), Farbrkk. von Kohlehydraten mit Indol und Skatol 184. — Van Deensche Blutrk. 1078.
Wegelin (G.), Darst. von Ruß aus Teer etc. 857*.
Wegscheider (R.) u. Frankl (E.), Ab-

norme Rkk., bes. bei der Einw. von Halogenalkylen auf Salze 1671.
Wegscheider (R.) u. Walter, Kaustizierung der Soda 1015.
Weichardt (W.) und Stadlinger (H.), Opiumtoxine 1389.
Weidenkaff (E.), siehe: Paal (C.).
Weidert (F.), siehe: Grunmach (L.).
Weidman (S.) u. Lenher (V.), Marignacit 1594.
Weigel (O.), Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem W. 794.
Weil (H.), Einw. von CO_2 auf Alkalisalze 1307. — siehe: Gutbier (A.).
Weil (R.), Entstehung des Solanins in Kartoffeln durch bakterielle Einw. 1058.
Weimann (C.), siehe: Haller (A.).
Weimann (Ch.), Camphoformylessig- u. -α-propionsäure 1496.
Weinberg (B.), Innere Reibung des Eises 211. 1805. — Existenz von fl. Krystallen 1009.
Weindel (A.), siehe: Stollé (R.).
Weinland (R. F.) und Fiederer (M.), Verbb. des fünfwertigen Cr 218.
Weinschenk (E.), Grundzüge der Gesteinskunde [860]. — Gesteinsbildende Mineralien [1656].
Weinstein (B.), Philosoph. Grundlagen der Wissenschaften [600].
Weisbach (A.), Tabellen zur Best. der Mineralien [600].
Weisl (S.), siehe: Picha, (M.).
Weiss (P.) u. Cotton (A.), Zeemaneffekt der Zinklinien im Blau 699.
Weisweiller (G.), s.: Bertrand (G.).
Weisz (L.), Darst. eines Bindemittels aus $CaSO_4$ u. $MgSO_4$ 919*.
Weisz (M.), Ehrlichsche Diazoreaktion bei Lungentuberkulose 57.
Weizmann (C.), siehe: Bentley (W. H.); Perkin (W. H.).
Welde (E.), siehe: Curtius (T.).
Weldert, siehe: Wernicke.
Wells (H. G.) u. Benson (R. L.), Verb. der Schilddrüse zur Autolyse; Studium der Autolyse durch Best. der Änderung des E. u. der elektr. Leitfäh. 1701.
Wells (R. C.), Unbeständigkeit v. Wolframaten in W. 939.
v. Welsbach (C. A.), siehe: Auer von Welsbach (C.).
Welwart, Verfälschung von Naturschellack 912. — Eisenfreies W. in der Textilindustrie 1359. — Formalinstärke 1467. — Cottonöl in Wollschmalzen 1467.
Wendt (G.), Rösten u. Aufschließen von Kakaobohnen 918*.
v. Wendt (G.), Einw. des A. auf die Körpertemperatur 650.
Wenglein (O.), Durch Polarisation erhaltener Stärkewert u. Eiweiß- u. Extraktgehalt der Gerste 1357.
Wenzel (F.), siehe: Kohn (M.).
Wenzel (O.), Adreßbuch u. Warenverzeichn. d. chem. Industrie [198].
Werner (A.), Hydrolyse und stereoisomere Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltsalze 614. — Anorgan. Konstitutions- u. Konfigurationsfragen 688. — Hydroxoaquodipyridindiammin- u. Diaquodipyridindiamminkobaltsalze. Hydrolyse 792.
Werner (A.), Bräunlich (F.), Rogowina (E.) u. Kreutzer (Ch.), Raumisomere Hexamminsalze 1114.
Werner (A.) u. Dawe (K.), Diisorhodanatodipropylendiamin- u. Dipropylendiamindiamminkobaltisalze 1114.
Werner (A.) u. Jantsch (G.), Stereoisomere Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze 613.
Werner (A.) u. Zinggeler (E.), Strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und HNO_3 1112.
Werner (E. A.), Derivv. des mehrwertigen Jods. Einw. von Cl auf organ. Jodderivv. 244. — Einw. der Bernsteinsäure auf Kaliumdichromat. Schwarze Modifikat. des Chromsesquioxyds 331. — Verbb. aus Thiocarbamid u. KJ 334. — siehe: Caldwell (W.).
Werner (F.), siehe: Ley (H.).
Wernicke u. Weldert, Gegenseitige Enteisenung und Entbräunung v. eisenhaltigen u. durch Huminstoffe braungefärbten Grundwässern 1760.
Wesenberg (G.), Formaldehyddesinfektion mit Autan 420.
Wessely (L.), Wertbest. von Schwefelbarium 587. — siehe: Kohn (S.).
West (T. D.), Metallurgy of Cast Iron [1372].
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Darst. von NH_3 durch dunkle elektr. Entlad. 433*. — Darst. v. NO_2 u. HNO_3 aus N u. O 1558*.
Westerkamp (A.), Elektrolyt. Best. des Pb in Sn-Pb-Legierungen und Weißblechen 1807.
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Darst. von Knallquecksilberzündsätzen 439*.
Westhausser (F.), siehe: Morgen (A.).
Westhausser (F.) u. Zielstorff (W.), Einfl. von Kalk- u. Magnesiadüngung auf Phosphatdüngung 907.
Westman (G. M.), Elektr. und chem. Energie 1477.
Weston (F. E.) u. Ellis (H. R.), Zers. des Chloralhydrats durch NaOH 1671.
Wettin, siehe: Le Blanc (M.).

Weyberg (Z.), Bisphenoidisch-tetragonale Krystalle 1308.
Weyl (Th.), Reduktion mit amorphem P 541. 1080.
Wheeler (H. L.), Johnson (T. B.) und Johns (C.), Uracil-5-carbonsäure 1682.
White (W. P.), Konstanz von Thermoelementen 1086.
Whitney (W. R.) u. Strow (A.), Suspensionen in verd. Alkalilsgg. 1798.
Wichelhaus (H.), Chem. Technologie [200].
Wichelhaus (H.) u. Vieweg (W.), Schwefelfarbstoffe 679. — Cellulose 800.
Wiebold (A.), siehe: Reinke (O.).
Wiechmann (F. G.), Elektroentfärbung in der optischen Zuckeranalyse 71. — Best. von Saccharose u. reduzierenden Zuckern in fl. Zuckerprodd. 588.
Wiechowski (W.), Fermentative Harnsäurezers. durch tierische Organe 1250. — Chem. u. biolog. Unters. überlebender Organe 1275.
Wiechowski (W.) u. Wiener (H.), Harnsäurezerstörendes Ferment der Rinderniere u. Hundeleber 1275.
Wiehmann (F. G.), Electro-Chemistry [144].
Wieland (H.), Knallsäuresynthese. Knallsäurebildung aus A. u. HNO_3 797. — Nitriloxyde 1677. — Acethydroxamsäurechlorid 1680.
Wieland (H.) u. Bauer (H.), Aliphat. Azo- u. Nitrosoverbb. 1665. — Bromcyan u. Hydroxylamin 1688.
Wielowieyski (J.), s.: Bischoff (C. A.).
Wiener (G.), s.: Wiechowsky (W.).
Wienhaus (H.), siehe: Wallach (O.).
Wiesner (J.), Elemente der wissenschaftliche Botanik [1004].
Wiesner (R.), Wrkg. des Sonnenlichtes auf pathogene Bakterien 1506.
Wigand (A.), Spez. Wärme u. spez. Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente 1007. — Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme fester Elemente 1008.
Wiggin (J. D.), siehe: Bogert (M. T.).
Wiilis (J. C.), Bamber (M. K.) u. Denham (E. B.), Rubber in the East [1656].
Wild (Ch. E.), Anilinschwarzfärben 1516*.
Wiley (H. W.), Ausscheidung von Borsäure durch den Körper 1701. — Agricultural Analysis [1656].
Wiley (H. W.) u. Bigelow (M. D.), Einfluß von Salicylsäure u. Salicylaten auf die Verdauung u. Gesundheit 1059.
Wilke (E.), siehe: Bredig (G.).
Willcock (E. G.) u. Hopkins (F. G.), Einfluß einer Aminosäure auf den Stoffwechsel. Wirkung einer Tryptophanbeigabe zu einer Nahrung, in der Zein der N-haltige Bestandteil ist 416.
Willcox (O. W.), Viscöse oder körnige Natur der Gletscherbewegung 754. — Alkaliflecken im jüngeren Geschiebelehm 1702.
Williams (L. F.), s.: Tingle (J. B.).
Willows (R. S.), Elektr. Widerstand von Legierungen 225. 1177.
Willstätter (R.), Chlorophyll 278.
Willstätter (R.) u. Benz (M.), Azophenole 1686.
Willstätter (R.) u. Goldmann (M.), Aminoderivv. d. Tetraphenyläthylens 44.
Willstätter (R.) u. Mieg (W.), Trennung u. Best. von Chlorophyllderivaten 267.
Willstätter (R.) u. Parnas (J.), 2,6-Naphthochinon 1496.
Willstätter (R.) u. Veraguth (H.), Cyclooctanreihe 1186. — Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyazoverbb. 1498.
Willums (A.), siehe: Bischoff (C. A.).
Wilson (F. R. L.), Darst. von H_2S 1193.
Wilson (F. R. L.) u. Hedley (G. W.), Elementary Chemistry [600].
Wilson (R. W.), siehe: Dunstan (A. E.).
Windaus (A.), Zers. von Traubenzucker durch Zinkhydroxydammoniak bei Ggw. von Acetaldehyd 100. — Cholesterin 626. — Einw. von Zinkhydroxydammoniak auf Zuckerarten 1107. — siehe: Knoop (F.).
Windaus (A.) u. Hauth (A.), Stigmasterin, ein Phytosterin aus Calabarbohnen 329.
Windisch (R.), Aschengehalt des Paprika 1598.
Windisch (W.), Chem. Lab. des Brauers [860]. — Phosphorsäure in der Gerste 1439. — Einfl. des Dextringehaltes der Würze auf das spez. Gewicht 1462. — Minderextrakt dunkler Malze 1467.
Winkelblech (K.), Kolloide 4. — Abscheidung von in wss. Fll. gelösten Kolloidstoffen 1518*.
Winkelmann (A.), s.: Kehrmann (F.).
Winmill (T. F.), siehe: Hewitt (J. T.).
Winogradow (N.), s.: Bogojawlenski (A.).
Winterson (W. G.), siehe: Kitchin (E. S.).
Wirsing (A.), siehe: Freund (M.).
Wislicenus (H.), Bewertung von Gerbmaterialien 848.
Wissenschaftliches Institut f. Laboratoriumsbedarf, Induktorium mit Vorschaltwiderstand für Leitfähigkeitsmessungen 1238.
Withrow (J. R.), s.: Smith (G. Mc Ph.).
Witt (O. N.) u. Utermann (A.), Nitrierungsverf. 153.

Woernle (M.), siehe: Gutbier (A.).
Wogrinz (A.) u. Kittel (J.), Best. des $CuSO_4$- und H_2SO_4-Gehalts in galvanoplastischen Bädern 508.
Wohl (A.) u. Roth (H.), α,α-Dichlorisopropylalkohol u. Darst. d. Dichloraldehyds 625.
Wohl (A.) u. Schweitzer (H.), Aminomilchsäurealdehyd 531.
Wohlers, siehe: Riesenfeld (E. H.).
Wohlgemuth (J.), Aktivierung d. tryptischen Fermentes im Körper 358. — Pankreassaft des Menschen 575.
Wohlgemuth (J.) u. Roeder (H.), Verhältnis von Lab zu Pepsin im Magen des Kindes 575.
Wohlgemuth (L. M.) u. Orthey (M.), Laboratoriumsbuch für den Eisenhüttentechniker [1655].
Wolbring (W.), s.: v. Morgenstern (F.).
Wolesensky (E.), siehe: Lenher (V.).
Wolf (K.), siehe: Thiele (H.).
Wolff (C. G. L.), siehe: Hatcher (R. A.).
Wolff (E.), siehe: Jahn (H.)
Wolff (J.) und Fernbach (A.), Widerstand der natürl. Stärke u. der künstl. Amylose gegen Gerstenauszug 1339.
Wolff (M.), siehe: Tschirch (A.).
Wolffenstein (R.), s.: Traube (J.).
Wolframlampen-Akt.-Ges., Darst. v. Glühkörpern aus W oder Mo 1718.
Wollenweber (W.), Filixgerbsäure 243.
Wood (A.) u. Campbell (N. R.), Periodizität der spontanen Ionisation von Gasen in geschlossenen Gefäßen 689.
Wood (J. K.), Aciditätskonstanten von Ureiden u. Harnsäurederivv. 539. — Affinitätskonstanten des Xanthins und seiner Methylderivv. 540.
Wood (R. W.), Selbstumkehrung der Wasserstofflinien 932. — Fluorescenzspektren und Spektren magnetischer Drehung des Natriumdampfes 935.
Wood (S. H.), siehe: Orchardson (J. Q.).
Woods (H. S.), siehe: Grindley (H. S.).
Woog (P.), siehe: Breteau (P.).
Wotherspoon (W.), Darst. löslicher Stärke 1295*.
Wrede (H.), siehe: Michaelis (A.).
Wright (F. B.), Handbook on the Distillation of Alcohol [1296]. [1656].
Wright (F. E.), siehe: Allen (E. T.).
Wright (R.), siehe: Farr (E. H.).
Wülfing (F.), siehe: Schroeter (G.).
Wulf (Th.), Elektrometer für statische Ladungen 1609.
Wulff (G.), Opt. Eigenschaften isomorpher Krystalle 497. — Milchkonservierung 981.
Wyroubow (G.), Natriumkaliumdisulfat 791. — Opt. Eigenschaften der NH_4-Doppelsalze der Cererden 791. — Polymorphismus u. Pseudosymmetrie 838. — Isomorphismus; Wachstum von Krystallen eines Stoffes auf Krystallen eines anderen 1145.
Wyroubow (G.) u. Verneuil (A.), Seltene Erden 216.

Young (G.) u. Caudwell (B.), App. zur CO_2-Darst. bei der Stickstoffbest. 1233.
Young (S.), Opalescenz in Fll. in der Nähe ihrer kritischen Temperatur 5. — Dampfdruck bei konstanter Temp. 208.
Young (S. W.) u. Burke (W. E.), Unterkühlte Fll. 1788.
Young (W. J.), Aus l. Phosphaten durch Hefesaft entstehende organ. Phosphorverb. 1682. — siehe: Harden (A.).
Youssoufian, siehe: Haller (A.).

Zaar (B.), siehe: Sachs (F.).
Zacharias (P. D.), Farblacke 1000.
Zaleski (J.), siehe: Merunowicz (J.).
Zaleski (W.), Umsatz der P-Verbb. in reifenden Samen 1440.
Zambonini (F.), Bleiglanz als Fumarolenprodukt 297. — Zeolithstudien 657. — Metamorphosierter Gabbro 660. — Mineralogische Notizen über eine Vesuveruption 841. — Strüverit 1347.
Zanetti (J. E.), siehe: Torrey (H. A.).
Zanner (A.), Verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation u. deren Nutzbarmachung 998.
Zdarek (E.), siehe: Ludwig (E.).
Zechentmayer (K.), s.: Manchot (W.).
Zeemann (A.), Einführung in die Elektrotechnik [144].
Zeisel (S.), u. Nowack (A.), Palladiumhydroxammine 1177.
Zelinsky (N.) u. Stadnikow (G.), Darst. von α-Aminosäuren 39.
Zeller (L.), Ablesevorrichtung für Thermometer, Büretten etc. 921.
Zemplén (G.), Oberflächenspannung von wss. Lsgg. 1234.
Zenghelis (C.), App. für Auflösung und Verdampfung zur Trockene 317.
Zenghelis (K. D.), Materie, Energie und Äther 1087.
Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Gewinnung von Dinitroglycerin 439*.
Zernik (F.), Salicylsäurederivate, bes. Benzosalin 868. — Arzneimittel 1065.
Zeuner (G.), Technische Thermodynamik [684].
v. Zeynek (R.), Einheitl. Hämatin; Eisenabspaltung aus Blutfarbstoff 170.

Ziegler (E.), Darst. eines lecithinhaltigen Präparates; Gewinnung von Lecithin 1164*.
Zielstorff (W.), Agrikulturchemie 1701. — siehe: Westhausser (F.).
Ziersch (P.), siehe: Fromm (E.).
Zimmermann (A.), Keimung der Samen von Acacia decurrens nach Behandlung mit H_2SO_4 908.
Zincke (Th.) und Fischer (H.), 4-Oxy-1,2-toluylsäure 810.
Zincke (Th.) u. Hedenström (A.), Einw. von Brom auf o-Kresol 804.
Zincke (Th.) und Klostermann (W.), Einw. von HNO_3 auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen 883.
Zincke (Th.) u. Suhl (R.), Einw. von CCl_4 u. $AlCl_3$ auf p-Kresol etc. 240.
Zinggeler (E.), siehe: Werner (A.).
Złobicki (L.), Messung der Oberflächenspannung 1875.
Zörnig (W.), siehe: Kötz (A.).
Zopf (W.), Flechtenstoffe 1424.
Zsigmondy (R.), Kolloidchemie [920].
Zublena (S.), Chininsalz des Isobutyldicyanglutaconimids 482.
Zühl & Eisemann, Herst. celluloidartiger Massen 148*.
Zuelzer (G.), Chem. u. mkr. Diagnostik [1004].
Zupanec (J.), siehe: König (B.).
Zwiauer (K.), siehe: Franke (A.).
Zwicker (H.), siehe: Gutbier (A.).

II. Sachregister.

Bearbeitet von Ignaz Bloch.

Infolge der neuen Rechtschreibung (siehe die Mitteilung C. 1907. I. 1) haben einige Stichwörter des folgenden Sachregisters eine andere Stellung als in den früheren Registern des Zentralblattes erhalten. Insbesondere sei auf die Änderungen in den Buchstaben C, K, T und Z hingewiesen.

Amide, Chloride, Ester und Salze von organischen Säuren, Oxime, Phenylhydrazone und Semicarbazone von Aldehyden, Ketonen, Ketosäuren etc. sind unter dem Stichwort der betreffenden Stammsubstanzen zu suchen; Salze anorganischer Säuren auch unter dem Stichwort des Metalles.

Abdampfen, Apparat (Zenghelis) 817.
Abführung (Auer) 490.
Abietinsäure (Vesterberg) 569; (Fahrion) 1126; (Koritschoner) 1542; (Endemann) 1607*. — Best. in Harzen, Papier etc. (Rebs) 997. — V. in Harzöl (Tschirch, Wolff) 1331.
Ablesevorrichtung (Brendler) 917*; (Zeller) 921.
Abrastol (Salomone) 806.
Absinthöl (Cuniasse) 1289. 1813.
Absorptionsgefäße (Pfyl) 1165. — für die Elementaranalyse (Carrasco) 1454. — für Orsatapp. (Kleine) 584.
Absorptionsspektrum, Bez. zur opt. Drehung (Stewart) 1181. — u. Temp. (Becquerel) 1090. — von Salzen in Lösung (Jones, Uhler) 699. 1242. — s. auch: *Spektrum etc.*
Abwasser der Zellstoff- u. Papierfabrikation (Vogel) 1761. — Desinfektion u. nachherige biolog. Reinigung (Schwarz) 591. — Einfl. auf das Flußwasser (Steuernagel, Grosse-Bohle) 1556. — Klärung, mit Torf (Schury, Bujard) 1646; Verwertung des Schlammes (Reichle, Dost) 1646. — mit Gasabfällen, bakteriolog. Reinigung (Frankland, Silvester) 1814. — Reinigung (Schreib) 78; (Nolte) 851; (Rothe & Co.) 920*; durch Torf (Pottevin) 1814; in biolog. Filtern (Dzierzgowsky) 1291; mit biolog. Körper (Muntz, Lainé) 1158; Wrkg. des Kalkes (Herzfeld) 1229; von organ. Stoffen (Girke) 919*. — ungel. Bestandteile u. Wrkg. der Reinigung (Dost) 1761. — v. Bremen (Tjaden, Graepel) 1159. — von Harburg, biolog. Reinigung (Löffler, Kerp) 1159.
Ac . . ., s. auch: *Ak* . . .
Acacia decurrens, Keimung der Samen nach Behandlung mit H_2SO_4 (Zimmermann) 908.
Acantharia, Skelettsubstanz (Bütschli) 1139.
Acet . . ., s. auch: *Aceto* u. *Acetyl* . . .
Acetaldehyd, Bldg. aus Äthylenglykol (Faworski) 15. — Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — Einw. auf Glucose (Windaus) 100; auf Äthoxyacetaldehyd (Eissler, Pollak) 706. — Halogenderivv. (Freundler) 152. 1180. 1568; (Freundler, Ledru) 1180. — Oxim, Darst. (Wieland) 1680. — Polymerisation (Vidal) 1787. — Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Acetaldehydammoniak, Einw. von HCN (Ciamician, Silber) 238.

Acetaldehydcyanhydrin, Einw. von Licht (Ciamician, Silber) 91.
Acetaldehydphenylacetylen (Brachin) 561.
Acetaldol (Mc Leod) 705. — Darst. (Grignard, Reif) 1400; u. Einw. v. Organomagnesiumverbb. (Franke, Kohn) 628.
Acetaldoldiäthoxyl, siehe: *Äthoxyacetaldol*.
Acetale, Verbb. mit $MgBr_2$ und MgJ_2 (Menschutkin) 1197. 1742.
Acetamid, siehe: *Essigsäure, Amid*.
Acetamidtriazolon (Curtius, Darapsky, Müller) 24.
Acetanilid, siehe: *Anilin, Acetylverbindung*.
Acetanthranilcarbonsäure (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Acetbernsteinsäure, Ester, Einw. auf Phenetidin (Rossi) 1044.
Acetessigsäure, Ester, desmotrope Formen bei tiefer Temp. (Stobbe) 1681; Einw. von Formaldehyd u. NaOH (Orlow) 1182; von Triacetsäurelacton (Fleischmann) 1204; Molekulargewicht in gefrierendem Chlf. (Stobbe, Müller) 1682. — Ester von disubstit., Einw. von NH_3 (H. Meyer) 401. — Methylester, Verseifungsgeschwindigkeit (Goldschmidt, Scholz) 876. — u. substituierte, Amide (H. Meyer) 1248.
Acethydroxamsäure, Bldg. aus Acetoxyamidoxim (Wieland) 1667. — Chlorid (Wieland) 1679. 1680.
Acetochlorcellobiose (v. Hardt-Stremayr) 1570.
Acetodimyristin (Grün, Schacht) 1778.
Acetodistearin (Grün, Schacht) 1777; (Grün, Theimer) 1780.
Aceton, Best. von Methylalkohol (Babington) 1641. — Bldg. im Harn (Müller) 366. — Doppelsalze $CdJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9(CH_3)_2CO$ u. $CoJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9(CH_3)_2CO$ (Cambi) 1531. — Einw. des Lichtes auf eine Mischung mit HCN (Ciamician, Silber) 91. — Einw. von Na (Bacon, Freer) 1568. — elektrolyt. Reduktion (Tafel) 17. — Schmelzp. (Guttmann) 1664. — Ionisationsvermögen (Dutoit, Demierre) 458. — Lsgg. von Co- u. Cu-Salzen, Absorptionsspektren (Jones, Uhler) 1242; von KJ (Walden) 1611. — Lösungswärme (Walden) 1380. — Nachweis im Harn (Bohrisch) 1463; (Rosenthaler) 1463. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Reduktionskatalyse (Ipatiew) 1720. 1721. — spez. Wärme des Dampfes (Dalton) 1379. — Verb. mit MgJ_2 etc. (Thomas) 1248.
Acetonamin, Nitrosoverbb. (Kohn, Wenzel) 456.
Acetondauerhefegärung, siehe: *Gärung*.
Acetondioxalsäure, Ester, Einw. von Cl (Feist) 49.
Acetonitril, siehe: *Essigsäure, Nitril*.
Acetonkörper, Einfl. von Aminosäuren auf die Ausscheidung (Borchardt, Lange) 491.
Acetonoxalsäure, Einw. auf Phenylhydrazin (Stoermer) 824.
Acetonylaceton, Einw. auf Aminotriazol (Bülow) 280. — Einw. v. HCN (Fittig) 1621.
Acetonylharnstoff (Ciamician, Silber) 91.
Acetophenon, Einw. von NH_3 (Thomae) 809. — Kondens. mit Diazobenzolimid (Dimroth, Frisoni etc.) 115; mit Terephthalaldehyd (v. Lendenfeld) 841. — u. Oxim, Bldg. (Wieland) 1679. — u. Semicarbazon (Schlotterbeck) 797.
Acetophenonammoniak (Thomae) 809.
Acetophenonanilid, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Plancher, Ravenna) 111.
Acetophenoncarbonsäure (Gabriel) 558.
Acetophenonjodidchlorid (Werner) 244.
Acetoxyamidoxim, HCl-Salz (Wieland) 1667.
Acetoxyazobenzolacrylsäure, Ester (Vorländer) 841.
Acetoxydiazonaphthionsäure (Ges. f. chem. Industrie) 1714*.
Acetoxyfluoren, Stereoisomerie (Schmidt, Mezger) 166.
Acetoxytetradioxytritanoldiätheranhydrid (v. Liebig) 892.
Acetyl..., siehe auch: *die betreff. Stammverbindung*.
Acetylaceton, Einw. auf Diamine (Thiele, Steimmig) 1188; auf $CHCl_3$ (Kötz, Zörnig) 229; auf Nitrobenzylchlorid (Mech) 245.
Acetyladipinsäure und Derivate (Simonsen) 814. 1203.
Acetyläpfelsäure, Dimethylester, optische Drehung (Patterson, Thomson) 1378.
Acetylaminobenzoyldibrombenzoesäureanhydrid (Severin) 1119.
Acetylaminozimtsäure, Ester (Vorländer) 1775.
Acetylanisoyl u. Dioxim (Borsche) 961.
Acetylanthranil (Mohr, Köhler) 1325.
Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon (Mohr, Köhler) 1325.
Acetylbenzoyl u. Dioxim (Borsche) 961.
Acetylbutantricarbonsäure, Ester (Simonsen) 814. 1203.
Acetylcarbazol (Borsche, Feise) 822.
Acetylcampholsäure, Methylester u. Semicarbazon (Haller, Weimann) 1126.
Acetylcellulose (Knoll & Co.) 773*; (Beltzer) 853; (Doht) 1736.
Acetylen als analyt. Fällungsreagens (Erdmann) 1073; (Erdmann, Makowka) 1074. 1075. — Anwendung beim Brennen von Töpferwaren (Le Chatelier) 1361. — Bldg. aus C u. H (Pring, Hutton) 228.

— chem. Konstante, Gleichgewicht (v. Wartenberg) 801. — Einw. von NO (Angelucci) 213. — Explosionsgrenze mit Luft (Teclu) 1770. — Reinigung (Jaubert) 1472*. — Verhütung von Acetylenkupfer bei der Entw. (Melentjew) 78*. — Wrkg. der elektr. Entladung auf die Flamme (Lorenz) 1080.
Acetylenaldehyde, Einw. von Organomagnesiumverbindungen (Brachin) 561.
Acetylenalkohole (Brachin) 561.
Acetylenketone, Einw. von Organomagnesiumverbindungen (Brachin) 561.
Acetylensäuren, Ester, Kondens. mit Aminen (Moureu, Lazennec) 25; Überführung in Ketosäureester (Moureu, Lazennec) 562. — Nitrile, Einw. von Aminen (Moureu, Lazennec) 562; von Hydrazinen (Moureu, Lazennec) 788.
Acetylentriphenyltriamin (Imbert, Cons. f. elektroch. Industrie) 1366*.
Acetylidenverbindungen (Lawrie) 231.
Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1025. 1246.
Acetylnitrocellulose (Lederer) 434*; (Berl, Smith) 1108.
Acetylphenylaminopropencarbonsäure, Ester, Lactam u. Benzoylverb. (Borsche, Fels) 171.
Acetylsalicylsäure, Oxim (Wieland) 1681.
Acidcellulose, Acetylierung (v. Hardt-Stremayr) 1571.
Acidimetrie, Bernsteinsäure als Ursubstanz (Phelps, Hubbard) 1219. 1806. — Ursubstanz (Rupp) 665. — u. Normalammoniaklsgg. (Carulla) 1284.
Acridin, Verb. mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260.
Acrolein, Einw. von Alkalien (Mc Leod) 706.
Acroleindiäthylacetal, Einw. von HOCl (Wohl, Schweitzer) 531.
Acroleindimethylacetal u. Benzoylverb. (Wohl, Schweitzer) 532.
Acrylsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Acyl..., s. auch: *Acet*..., *Acetyl*..., *Benz*..., *Benzoyl*... *etc.*
Acylaminoguanidine (Busch) 480.
Acylcampholsäuren, Ester (Haller, Weimann) 1125.
Adipinsäure, Anilid (Bödtker) 153.
Adrenalin (Maben) 1589. — Einfluß auf das Glykogen in Leber u. Muskeln (Agadschanianz) 179. — Rk. (Krull) 131. — Wrkg. auf die Gefäßmuskulatur (F. Müller) 576; auf den Stickstoffstoffwechsel (Underhill, Closson) 490.
Adsorption in Lsgg. (Freundlich) 441.
Adsorptionsanalyse, chromatographische (Marchlewski) 673.
Äpfelsäure, Aktivität von substituierten Amiden; Amide, Piperidid, Phenylhydrazid (Frankland, Done) 710. — Best. (Jörgensen) 1224. — Drehung von Salzen (Grossmann) 461.
Äscher, siehe: *Gerberei.*
Äthan, Dielektrizitätskonstante (Amar) 1170. — Entflammung u. Detonation von Gemischen mit O (Bone, Drugman etc.) 328.
Äthanolyse (Haller, Youssoufian) 421.
Äthantetracarbonsäure, Ester (Alexejew) 875.
Äthantricarbonsäure, Ester (Kay, Perkin) 348.
Äthenyldiaminonaphthalin (Fischer) 1052.
Äthenyltetrachloramidin (Badische) 197*.
Äthenyltrichloramidin (Badische) 197*.
Äther (Gruppe), Bldg. aus Salzen u. Alkylhalogen (Wegscheider, Frankl) 1672; aus Dialkylsulfaten u. Alkoholen (Kremann) 702. — einfache, Darst. (Van Hove) 234. — mit komplexen Funktionen (Sommelet) 871.
Äther (Weltäther) (Zenghelis) 1087. — Dichte (Lodge) 1374.
Äther, siehe auch: *Äthyläther.*
Ätheranästhesie, Vergleich mit Chloroformanästhesie (Nicloux) 838.
Ätherate, Einw. von Fettsäuren (Menschutkin) 1733.
Ätherische Öle (Rochussen) 109. 1040; (Wallach) 160. 1746; (Semmler) 566. 722. 1325; (Haensel) 1332; (Schimmel & Co.) 1413. — antiseptische Wrkg. (Kobert) 419. — Best. des Linalools (Boulez) 1154; der Terpenalkohole (Boulez) 675. — Bldg. u. Verteilung in Pflanzen (Charabot, Laloue) 1803. — der Pflanzen (Roure-Bertrand fils) 904; (Charabot, Laloue) 905. — Einw. von Br (Mossler) 1758. — von Wacholder (Rodié) 814. — s. auch: *Riechstoffe u. die einzelnen Öle.*
Ätherisches Öl aus Sandarak (Tschirch, Wolff) 816. — Bldg. in Primula (Goris, Ducher) 1058.
Äthoxyacetaldehyd, (Eissler, Pollak) 706.
Äthoxyacetaldol (Eissler, Pollak) 707; (Fried) 797.
Äthoxyacetophenon, Oxim u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthoxyacetylaceton (Sommelet) 871.
Äthoxyacrylsäure, (Tschitschibabin) 89.
Äthoxyäthylmethylpentanol (Sommelet) 872.
Äthoxyäthylpentanol (Sommelet) 872.
Äthoxyaminophenylpropionsäure (Posner) 813.
Äthoxyaminotolylpropionsäure (Posner, Oppermann) 40.

Äthoxybromphenylpropiolsäure (Michael, Lamb) 635.
Äthoxybutanon u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthoxybutylglykol (Eissler, Pollak) 707.
Äthoxychinaldin (H. Meyer) 349.
Äthoxycrotonaldehyd (Eissler, Pollak) 707.
Äthoxyessigsäure, Derivv. (Sommelet) 400. 871.
Äthoxyketone (Sommelet) 871.
Äthoxyl, Best. (H. Meyer) 350.
Äthoxymethacrylsäure, Zers. durch Dest. (Tschitschibabin) 89.
Äthoxymethylbutanol (Sommelet) 872.
Äthoxymethyldecanol u. -dodecanol (Béhal, Sommelet) 681*.
Äthoxymethylhexanon u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthoxymethylnonanol (Sommelet) 873.
Äthoxymethyloctanol (Sommelet) 873.
Äthoxymethylpentanol (Sommelet) 872.
Äthoxymethylpentanon u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthoxymethylundecanol (Béhal, Sommelet) 681*; (Sommelet) 873.
Äthoxyoxybuttersäure (Eissler, Pollak) 707.
Äthoxypentanon u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthoxyphenylaminomethylmethan, Bernsteinsäureester (Rossi) 1045.
Äthoxyphenylcitraconimid, Verbb. mit Alkoholen u. Ketonen (Piutti) 1254.
Äthoxyphenylcyanamin (Pierron) 543.
Äthoxyphenyldimethylpyrroldicarbonsäure (Rossi) 1045.
Äthoxyphenyldimethylpyrrolphenetidindiketopyrrolidin (Rossi) 1045.
Äthoxyphenylharnstoff (Pierron) 543.
Äthoxyphenylmaleinaminsäure, Einw. von Phenylisocyanat (Abati, Gallo) 246.
Äthoxyphenylmethylchinolin (H. Meyer) 350.
Äthoxyphenylpropiolsäure (Michael, Lamb) 635.
Äthoxyphenylrhodaninsäure (Wagner) 972.
Äthoxypropanon u. Semicarbazon (Sommelet) 872.
Äthylacetessigsäure, Ester, Einw. v. NH_3 (Meyer, H.) 402; v. KOH (Clarke) 624; Verseifungsgeschwindigk. (Goldschmidt, Scholz) 876.
Äthylacetpentachloranilid (Badische) 142*.
Äthylacettetrachloranilid (Badische) 142*.
Äthylacettrichloranilid (Badische) 142*.
Äthylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Äthyläthenyltetrachloramidin (Badische) 197*.
Äthyläthenyltrichloramidin u. Acetylverb. (Badische) 197*.
Äthyläthenyltrichlorphenylendiamin (Badische) 1474*.
Äthyläther, Darst. mittels Chinolinchlorhydrat (Van Hove) 285. — krit. Temperatur (Travers, Usher) 5. — Leitfähigkeit der Gemische mit Br; Bromid (Plotnikow) 454. — spez. Wärme bei tiefer Temp. (Battelli) 1481. — V. im tier. Organismus (Reach) 1141. — Zustandsgleichung (Batschinski) 1008.
Äthyläthoxyacetylaceton (Sommelet) 872.
Äthyläthyloncyclohexenon (Blaise, Maire) 1489.
Äthylalkohol, Best. im Wein (Fischer, Ernst) 767; in wss. Lsgg. (Herzog) 762; kleiner Mengen (Stritar) 874. — Darst. aus Xanthorrhoea preisii (Mann) 811. — D. von absol. (Crismer) 1811; von Mischungen mit CS_2 u. Pyridin (Holmes) 13. — Einfluß auf die Atmung von Pflanzen (Palladin, Kostytschew) 1441; auf das Herz (Backman) 489; auf hydrolysierende Fermente (Schöndorff, Victorow) 1059; auf die Inversion der Saccharose durch Säuren (Caldwell) 5; auf Sekretion der Galle (Salant) 576; auf die Körpertemp. (v. Wendt) 650; auf die Leistungsfähigkeit des Muskels (Hellsten) 651. — Einw. auf Serum (Buglia, Simon) 1441. — Einwirkung von amorphem C u. P (Senderens) 1245; von HNO_3 (Wieland) 798; v. Holzkohle (Lemoine) 1246; von $KMnO_4$ (Fournier) 1179. — Hydrate (Bose) 1564. — Lsgg. von Co- u. Cu-Salzen, Absorptionsspektren (Jones, Uhler) 1242; v. KJ (Walden) 1611. — Lösungsfähigkeit der Gemische mit W. für Hg-Salze (Herz, Anders) 618. — Molekularzustand (Dunstan, Thole) 1568. — Na-Verb. (Oechsner de Coninck, Chauvenet) 1897; Einw. auf Essigsäureester (Higley) 1582; Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation bei Ggw. von Vd_2O_5 (Naumann, Moeser etc.) 1025. — spez. Wärme bei tiefen Temp. (Battelli) 1481; von Gemischen mit W. u. Alkoholen (Bose) 283. — Überführungszahlen in wss. (Jahn) 1611. — V. im tier. Organismus (Reach) 1141. — Wärmetönung beim Mischen mit W. u. Alkoholen (Bose) 284.
Äthylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287. — Verhalten zu Nesslers Reagens (Charitschkow) 1731.
Äthylaminobenzoesäure, Nitrosamin (Baudisch) 557.
Äthylaminomethylpentanol, Benzoylverb. (Chem. F. Schering) 1650*.
Äthylanilin, Acetylverb., Einw. von Na-Alkoholaten (Higley) 1582.
Äthylantipyrin (Michaelis) 737.

Äthylasaurolsäure u. Dibenzoylverb. (Wieland) 1667.
Äthylbarbitursäure (Wood) 589.
Äthylbenzoylcarbinol, Acetat u. Semicarbazon (Auwers) 34.
Äthylbenzoylmethylchlorid u. Semicarbazon (Auwers) 34.
Äthylbromäthylpiperidin (Löffler, Grosse) 1433.
Äthylbromcumarsäure (Michael, Lamb) 635.
Äthylbromid, als dissoz. Mittel (Timmermans) 1006. — spez. Wärme bei tiefer Temp. (Battelli) 1481.
Äthylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Äthylcarbithiosäure (Houben, Pohl) 1736.
Äthylcarboxäthylacetbuttersäure, Nitril u. dessen Amid (Guareschi) 332.
Äthylcarbylamin, mol. Verbrennungswärme (Lemoult) 408. — Verb. mit CuCN (Hofmann, Bugge) 1741.
Äthylchinasäure, Ester (Knöpfer) 1325.
Äthylchinolin (Blaise, Maire) 974.
Äthylchloräthylpiperidin u. Derivv. (Löffler, Grosse) 1433.
Äthylchlorid als dissoz. Mittel (Timmermans) 1006. — Pharmakol. (Embley) 368.
Äthylconidin u. Derivv. (Löffler, Plöcker) 1429. 1430.
Äthylcumarinsäure, Derivv. u. Isomerie mit Äthylcumarsäure (Michael, Lamb) 634.
Äthylcumarsäure u. Derivv. (Michael, Lamb) 634.
Äthylcyanmethylglutaconimid, Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Äthylcyclohexanol, Acetat (Sabatier, Mailhe) 1696.
Äthylcyclohexenonmethylsäure, Ester (Blaise, Maire) 1488.
Äthyldicyanglutaconimid (Torrese) 875.
Äthyldihydroberberin (Merck) 435*.
Äthyldiketopimelinsäure (Gault) 1053. — u. Derivv. (Blaise, Gault) 1184.
Äthyldimethyldichlormethyloxydihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1583.
Äthyldimethyldioxyglutarsäure, Derivate (Fittig) 1621.
Äthyldimethylpentadilacton (Fittig) 1621.
Äthyldimethylpentoxylactonsäure (Fittig) 1621.
Äthyldiphenylcyclohexanon (Kohler) 1541.
Äthyldiphenylcyclohexenolperoxyd (Kohler) 1542.
Äthyldiphenylessigsäure (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Äthyldithiocarbonglykolsäure (Holmberg) 1491.
Äthyldithiocarbonmilchsäure (Holmberg) 1491.
Äthylen, Entflammung von Gemischen mit O (Bone, Drugman) 328.
Äthylenbindung, siehe: *Doppelbindung.*
Äthylenchlorhydrin, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Grignard) 1033.
Äthylendiamin, Sulfat (Wyroubow) 840.
Äthylendimethyldichlormethyldihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1583.
Äthylenglykol, asymm. disubstituierter, Überführung in Aldehyde und Ketone (Stoermer) 816. — Darst. (Henry) 1314. — Diacetat, Verseifung (Meyer) 1777. — Oxydation, Acetal und Umwandlung in Acetaldehyd im Organismus (Dakin) 1804; (Faworski) 15.
Äthylenmethyldichlormethyldihydrobenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Äthylenoxyd, Basizität (Hantzsch, Hibbert) 1670. — Bromür (Paternò, Spallino) 1103. — substituiertes, Umlagerung in Aldehyde u. Ketone (Tiffeneau) 1577.
Äthylglutarsäure, Derivate (Blaise, Gault) 1184.
Äthylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Äthylhexylcarbinol u. Acetat (Gérard) 1398.
Äthylhydrobenzoin (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Äthylidenbisoxalessigsäure, Ester u. dessen Derivate (Gault) 1053.
Äthylidendibenzoylketon (Issoglio) 409.
Äthylidendiphenyltetrahydrobenzol (Kohler) 1541.
Äthylisatin (Heller) 1426.
Äthylisobutylacetaldehyd u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Äthyljodäthylpiperidin (Löffler, Grosse) 1433.
Äthylmalonsäure, Amid (Meyer, H.) 1249.
Äthylmelilotsäure (Michael, Lamb) 635.
Äthylmercaptooxypyrimidincarbonsäure u. Ester (Wheeler, Johnson etc.) 1633.
Äthylmerochinen u. Derivv. (Rabe) 175.
Äthylmethyl..., -phenyl..., s. auch: *Methyläthyl..., Phenyläthyl... etc.*
Äthylmethylbenzylphenylammoniumhydroxyd, Aktivierung (Wedekind, Fröhlich) 335.
Äthylmethylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Äthylmethylphenylpiperidin u. Derivate (Scholtz, Wassermann) 973.
Äthylmilchsäure, Ester (Wohl, Roth) 625.
Äthylnitrit, Bldg. (Rây, Neogi) 235.
Äthylnitrolsäure (Wieland) 1667.
Äthylnonyläther (Van Gysegem) 530.
Äthylonoctandion (Blaise, Maire) 1489.
Äthyloxyasaurolsäure u. Derivv. (Wieland) 1667.
Äthyloxyd siehe: *Äthyläther.*
Äthylphenylacetaldehyd u. Semicarbazon (Auwers) 34.
Äthylphenylaceton (Tiffeneau) 39.
Äthylphenylglykolchlorhydrin (Tiffeneau) 1579.

Äthylphenylhydantoinsäure (Pinner) 158.
Äthylphenylhydracrylsäure (Schroeter) 1627.
Äthylphenylketon, Kondens. mit Terephthalaldehyd (v. Lendenfeld) 841.
Äthylphenylnitroamin (Butler) 106.
Äthylphenylpropylbenzylsilicium (Kipping) 1192.
Äthylphenylpseudohydantoin (Pinner) 158.
Äthylpropenyläther (Tschitschibabin) 89. 796.
Äthylpropylacetaldehyd (Sommelet) 874.
Äthylpropylphenylacetylencarbinol (Brachin) 562.
Äthylpseudothiopyrin (Michaelis) 738.
Äthylpyrandicarbonsäure und Derivate (Blaise, Gault) 1428.
Äthylpyridin (Löffler, Grosse) 1431.
Äthylsalicylaldehyd u. Semicarbazon (Auwers) 85.
Äthylschwefelsäure, Einw. der Salze auf Alkalinitrite (Rây, Neogi) 235.
Äthylsiliciumtrichlorid (Kipping) 1198.
Äthyltetrachloranilin, Acetylverb. (Badische) 682*.
Äthyltetrachlornitroanilin, Acetylverb. (Badische) 197*.
Äthyltetrachlorphenylendiamin, Acetylverbindung (Badische) 197*.
Äthylthiopyrin u. Jodmethylat (Michaelis) 737.
Äthyltoluidin (Carrasco, Padoa) 571.
Äthyltrichloranilin, Acetyl- u. Benzoylverbindung (Badische) 197*. 682*. 1474*.
Äthyltripropylammoniumjodid, Einw. von Cl (Werner) 245.
Äthyltrithiocarbonglykolsäure und Amid (Holmberg) 1492.
Äthylvinyläther (Tschitschibabin) 89.
Äthylxanthogenessigsäure, siehe: *Äthyldithiocarbonglykolsäure.*
Äthylxanthogenpropionsäure, siehe: *Äthyldithiocarbonmilchsäure.*
Äthylzimtsäure u. Derivv. (Schroeter) 1627.
Ätzen (Farbwerke) 1516*.
Ätzfiguren (Gaubert) 470.
Affinität, chem. (Brönstedt) 202.
Aftitalit (Zambonini) 841.
Agglutination (v. Liebermann) 1750. — siehe auch: *Koagulation.*
Agglutinine, Einfl. der Temperatur (Hirschfeld) 1442.
Aggregatzustand, flüssiger u. Van der Waals Gleichung (Bogdan) 786. — Kontinuität u. fl. Krystalle (Lehmann) 819. 1299. — siehe auch: *Zustand.*
Agnotobenzaldehyd (Bamberger) 557.
Agrikulturchemie (Zielstorff) 1701.
Akkumulatoren, siehe: *Sammler.*
Aktinium (Hahn) 451; (Levin) 1024. 1389. 1390. — Bldg. aus U u. Übergang in Ra (Boltwood) 616. — α-Strahlen (Rutherford) 451.
Aktinolith (Penfield, Stanley) 751.
Aktivität, optische, siehe: *Drehung.*
Alanin, Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — Bldg. (Ciamician, Silber) 238. — Polypeptide daraus (Fischer, E., Schulze) 1106. — racem. im Organismus (Abderhalden, Schittenhelm) 1551. — Waldensche Umkehrung (Fischer, E.) 877.
Alanylalanin (Fischer, E., Raske) 120; (Fischer, E., Schulze) 1107; (Abderhalden, Koelker) 1548. — Einw. von Pankreassaft (Fischer, E., Abderhalden) 1584; (Euler) 1319.
Alanylleucin (Fischer, E.) 1787. — Einw. von Pankreassaft (Fischer, E., Abderhalden) 1584.
Alaun, jodometr. Best. von Aluminiumhydroxyd u. freier Säure (Moody) 760.
Alban von Ficus Vogelii (Spence) 1207.
Albumin aus Kuhmilch, Monaminosäuren (Abderhalden, Přibram) 1547.
Albumosen, kolloidale Natur der Lsgg. (Rona, Michaelis) 1055. — Löslichkeit u. Beziehung zu Lecithin und Mastix (Michaelis, Rona) 1634.
Aldehyde, acyclische, Darst. (Bagard) 1782; Einw. von Oxalessigester (Gault) 825. — aromatische, elektrolyt. Reduktion (Law) 839; Kondensation mit Salicylamid (Keane, Nicholls) 1262. — Best. in Whisky (Tolman, Trescot) 192; (Schidrowitz) 1708. — Bldg. aus Glykolen (Stoermer) 816; aus Glykolen, Äthylenoxyden u. Halohydrinen (Tiffeneau) 1577; im Käse (Trillat, Sauton) 1447. — cyclische, Kond. mit Oxalessigester (Gault) 739. — Diphenylhydrazone (Maurenbrecher) 18. — Kondensation mit Thioglykol- u. -milchsäure (Holmberg) 1617. — Nachw. mittels Natriumquecksilberthiosulfat (Feder) 1355. — polymere, Einw. von Br (Franke) 1400. — Umwandlung in Ketone durch Diazomethan (Schlotterbeck) 796. 1793; (Meyer, H.) 1118. — ungesättigte, Bldg. aus Glycerinäthern (Sommelet) 874. — Verbb. mit Hydrosulfiten (Badische) 682*; mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 1197. 1742; mit Thioschwefelsäure (Schmidt, O.) 1104. 1488. — V. in Käsen (Trillat, Sauton) 1213.
Aldehydsäuren (Blaise, Courtot) 98.
Aldehydschweflige Säure, Rolle im Wein (Seifert) 286.
Aldehydsulfoxylsäuren, Salze (Badische) 682*.
Aldol, siehe: *Acetaldol.*
Aldole, Überführung in Glykole mittels

Organomagnesiumverbb. (Franke, Kohn) 627.
Aldoxime, Einw. von Licht (Ciusa) 548.
Alformin (Zernik) 1065.
Algen, Funktion des Jods (Scurti) 281. — N-Bindung (Heinze) 744.
Alinitbakterien, N-Bindung (Heinze) 744.
Alizarin, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Alizarinsulfosäure, Na-Salz, Dissoziation u. Farbumschlag (Salm) 502.
Alkachlorophyll (Willstätter) 275.
Alkalialuminate (Chem. Fabr. Griesheim) 1606*.
Alkalichloride, Einw. auf Enzyme (Schneidewind, Meyer etc.) 743; auf Doppelsilicate des Ca u. Al (Campbell) 218. — Elektrolyse (Demolis) 447; (Briner) 448; mittels Platingrauelektroden (Geibel) 88.
Alkalichromate (Schreinemakers) 450.
Alkalien, siehe: *Alkalihydroxyde u. Alkalimetalle.*
Alkaliflecken (Willcox) 1702.
Alkalihalogene, Unterscheid. der Halogene (Reichard) 1456.
Alkalihydroxyde, Apparat zum Aufbewahren u. Titrieren (Van Ledden Hulsebosch) 370. — Elektrolyse von verd. (Senter) 1304. — Suspensionen in verd. (Whitney, Straw) 1793. — wasserfreie (Badische) 1604*.
Alkalihypojodite, Anwend. zur Best. von Peroxyden (Rupp, Mielck) 1352.
Alkalimetalle, Trennung von Mg mittels Arsenaten (Browning, Drushel) 1466.
Alkalimetrie, Bernsteinsäure als Ursubstanz (Phelps, Hubbard) 1219. 1806. — Urmaß (Riegler) 503; (Rupp) 665.
Alkalinitrite, Einw. v. Alkylsulfaten (Rây, Neogi) 235. 704.
Alkalipermanganate, Löslichkeit (Patterson) 450.
Alkaliperoxyde, Anwend. zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft (Bamberger, Böck etc.) 141*.
Alkalisalze, Einw. von CO_2 (Weil) 1807; (Raikow) 1307. — Isodimorphie (Tutton) 448.
Alkalisilicate, Einw. auf lösl. Metallsalze (Dollfus) 610.
Alkalithiosulfate, Darst. neben Al_2O_3 (Clemm) 1605*.
Alkaliverbindungen, Wrkg. auf die Magensaftsekretion (Mayeda) 577.
Alkaloide (Pfeiffer) 1698. — Best. in narkot. Drogen, Tinkturen etc. (Matthes, Rammstedt) 1812. — der Wurzeln von Valeriana (Chevalier) 651. — Rkk. (Reichard) 379. — Reduktionswrkg.; Verh. d. Salze zu Lösungsmitteln (Simmer) 827.
— Wanderung aus dem Pfropfreis in die Unterlage (Meyer, Schmidt) 1636.
Alkamine, Nitro-, Amino- u. Azobenzoesäureester (Farbwerke) 1363*. 1365*.
Alkohol, siehe: *Äthylalkohol und Gärung.*
Alkohole, aliphatische, Einw. auf Nitrobenzol im Licht (Ciamician, Silber) 404. — D. u. krit. Lösungstemp. (Crismer) 1068. — Einw. von Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1246; von alkal. Cu-Lsg. auf das Drehungsvermögen (Grossmann) 25. — gegenseitige Verdrängung (Berthelot) 235. — Gehalt an Zink (Guérin) 1077; (Roman, Delluc) 1459. — höhere, Allen-Marquardts Best. (Mann, Stacy) 761; Best. in Spirituosen (Bedford, Jenks) 1708. — Löslichkeit von Borsäure (Abegg, Mueller) 447. — mehrsäurige, Verseifung der Ester (Meyer) 1776. — Molekularvolumen (Le Bas) 399. — niedere, Molekularzustand in wss. Misch. (Holmes) 18. 625. — prim. gesättigte, Umwandlung in Säuren (Fournier) 1179. — spezif. Wärme u. Wärmetönung von Gemischen mit Alkoholen u. W. (Bose) 234. — Synthese (Grignard) 1033. — tautomerisierende Wrkg. auf Acetessigester (Stobbe) 1681. — zur Denaturier. (Duchemin) 1080. — siehe auch: *Carbinole, Spirituosen etc.*
Alkoholische Gärung, siehe: *Gärung.*
Alkoholoxydase (Rothenbach, Hoffmann) 745.
Alkoholyse (Hanuš) 845.
Alkoxyglykol (Béhal, Sommelet) 680*.
Alkyl, Wanderung (Pollak, Goldstein) 1118. 1324; in der Pyridinreihe (Meyer, H.) 1265.
Alkyl..., s. auch: *Äthyl..., Methyl... etc.*
Alkylarylhydracrylsäuren (Schroeter) 1625.
Alkylcarboxyalkylacetbuttersäuren, Nitrile (Guareschi) 332.
Alkylchinoline (Blaise, Maire) 974.
Alkylcyanvinylessigsäuren (Guareschi) 458.
Alkylhalogene, Einw. auf Salze (Wegscheider, Frankl) 1671.
Alkylhydrobenzoine (Tiffeneau, Dorlencourt) 726.
Alkylidendihydrobenzolderivate (Auwers) 42. 1580.
Alkylmagnesiumsalze, siehe: *Organomagnesiumverbb.*
Alkylsulfate, Einw. auf Alkali- u. Erdalkalinitrite (Rây, Neogi) 235. 704. — saure, B. aus neutralen durch W. (Kremann) 1103.
Alkyltricarballylsäuren (Henstock, Sprankling) 1401.
Alkylzimtsäuren (Schroeter) 1625.
Allantoin, Affinitätskonst. (Wood) 589. —

Best. (Dakin) 1804. — V. in Tabaksamen (Scurti, Perciabosco) 282.
Allocinnamalmalonsäure (Döbner, Schmidt) 534.
Allotrope, spez. Wärme u. D. (Wigand) 1007.
Alloxan, Affinitätskonst. (Wood) 539.
Allozimtsäure (Erlenmeyer, Barkow) 962.
Allylamin, substit. acyliertes (Diels, Beccard) 235. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287.
Allylantipyrin (Kobert) 1805.
Allylbenzamid (Diels, Beccard) 235.
Allylbenzylphenetidin (Wedekind, Fröhlich) 1251.
Allylcyanmethylglutaconimid, Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Allylcyanid (Pomeranz) 704.
Allylhippuramid (Diels, Beccard) 286.
Allylmethylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Allylsalicylamid (Diels, Beccard) 286.
Allylsenföl (Pomeranz) 704.
Alpenrosenöl (Haensel) 1332.
Aluminium, als Anode (Schulze) 1018; Spannungsgefälle (Schulze) 1174. — Best. in Silicaten (Hinrichsen) 1598. — Bldg. von Al_2O_3 bei Berührung mit Hg, $HgCl_2$, HgO etc. (Reichard) 1017; (Jehn) 1242. — Einw. auf Metalloxyde (Vigouroux) 792. — Passivität gegen HNO_3 (Van Deventer) 1017. — Trennung von Be (Friedheim) 191; von Fe (Magri, Ercolini) 1705. — Verbb. mit N (Serpek) 1520*. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Aluminiumamalgam, als Kondensationsmittel (Picha, Doht etc.) 944.
Aluminiumbromat, Hydrat (Dobrosserdow) 1723.
Aluminiumbromid, Darst. (Gustavson) 1614.
Aluminiumchlorid, katalyt. Wrkg. (Rohland) 147; (Ruff) 148.
Aluminiumdoppelsilicate, Einw. von Alkalichloridlsgg. (Campbell) 213.
Aluminiumhydroxyd (Chem. Fabr. Griesheim) 1606*. — Trennung von $Be(OH)_2$ (Parsons, Barnes) 67.
Aluminiumoxyd (Packard) 1606*. — Darst. mit Alkalithiosulfat (Clemm) 1605*. — Komplexe mit Äpfelsäure (Grossmann) 461. — Rk. mit C im elektr. Ofen (Hutton, Petavel) 1814.
Aluminiumphosphat, Bldg. aus vulkanischen Gesteinen (Lacroix) 60.
Aluminiumsilicate, Anwendung zur Reinigung der Zuckersäfte von Kali u. Natron (Gans) 852; zur Verbesserung von W. (Gans) 1644. — Schmelzbarkeit (Kochs) 428.
Aluminiumsulfat, jodometrische Best. von $Al_2(OH)_6$ u. freier Säure (Moody) 760.
Aluminiumsulfid (Fonces-Diacon) 1012.
Aluminothermie (Kühne) 1474*.
Alypin (Zernik) 1065. — Wrkg. auf Nervenstämme (Läwen) 182.
Amalgame, elektrolyt. Darst. (Mc Phail Smith) 1778. — Leitfähigkeit für Elektrizität (Skraupy) 1392. — von Zn u. Cd (Richards, Forbes) 1774.
Amanita phalloides, Giftstoffe (Abel, Ford) 902.
Ameisensäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Amid, polymeres (Westdeutsche Thomasphosphatwerke) 433*; Substitutionsprodd. (Schmidt) 1676. — Anwendung zur Isolierung von Säurechloriden (H. Meyer, Turnau) 1589. — Best. (Kempf) 33. — Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 14. — Dampfdichte (Brill) 862. — Darst. aus Formiaten (Nitritfabrik) 1469*. 1470*. — Doppelsalz $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot H_2CO_2$ (Cambi) 1531. — Ester, Schmelzp. (Guttmann) 1664. — Methylester (Goldschmidt) 1648*. — Rk. (Comanducci) 910; mit Mercaptanen (Holmberg) 1781. — Salze, Darst. aus festem Ätzalkali u. CO (Elektrochem. Werke) 382*; der Yttriumgruppe (Bettendorff) 1285. — Tl-Salz (Clerici) 1350. — volumetrische Best. (Duchemin, Criquebeuf) 1601. — u. Salze, im Organismus (Fleig) 980; molek. Siedepunktserhöhung (Beckmann) 22. — Zers. durch H_2SO_4 (Lamplough) 28.
Amid..., siehe auch: *Amin*...
Amidine, gechlorte (Badische) 197*. — tertiäre (Pozzi-Escot) 1404.
Amidoxime (Wieland) 1680. — halogenierte (Steinkopf, Bohrmann) 1733.
Amidsubstanzen, u. Futternormen (M. Müller) 1278. — Verhalten im Stoffwechsel (Völtz) 127.
Amine, aromatische, Einw. v. Oxydationsmitteln u. Halogenen (Ostrogovich, Silbermann) 1196; Kondens. mit Gallocyaninen (Grandmougin, Bodmer) 1502; tertiäre, Einfluß von Substituenten auf die Oxydation (Bamberger, Rudolf) 464. 714. — Beständigkeit der Metallverbb. (Tschugajew) 708. — Darst. aus Halogenverbb. (Fischer, E.) 878. — Einw. von Acethydroxamsäurechlorid (Wieland) 1680; von Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1246; von Benzoylnitrat (Butler) 105; von Dibromiden (Scholtz, Wassermann) 1122. — Formylverbb., Mol.-Refrakt. (Schmidt) 1677. — primäre u. sekund., Einw. v. $NaNH_2$ (Meunier, Desparmet) 1101. — Trennung von Hydrazinen (Badische) 1652*. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 236. 1492. —

V. im W. von Borlöchern (Charitschkow) 295. — siehe auch: *Diamine etc.*
Aminoacetophenon, Verb. mit Kresolmethyläther aldehyd (Vorländer) 1776.
Aminoalizarin, Diazo- u. Sulfosäurederivv. (Schultz, Erber) 110.
Aminoanthrachinon u. Diacetylverb. (Scholl) 1799.
Aminoanthrachinonsulfosäure (Farbenfab.) 1652*. — u. Acetylverb. (Kaufler) 1127.
Aminoantipyrin u. Acetylverb., Physiologie (Kobert) 1804.
Aminoazaurolsäure (Wieland, Bauer) 1683.
Aminoazobenzol, feste Phasen (Vorländer) 1775. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76. 338.
Aminoazonaphthalin (Paul) 955.
Aminoazonaphthalinsulfosäure (Paul) 955.
Aminoazotoluol, Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Aminoazoverbindungen, Einfluß der Substitution auf die Bldg. (Morgan, Micklethwait) 1403.
Aminobenzdimethylacetal (Freundler, de Laborderie) 1575.
Aminobenzoesäure, Alkaminester (Farbwerke) 1363*. 1365*. — Benzolsulfoverb. (Schroeter) 1629. — Ester, Salze mit Naphtholsulfosäure (A.-G. f. Anilinfabr.) 1651*; Verseifung (Kailan) 1823. — Kondens. mit Gallocyaninen (Grandmougin, Bodmer) 1502. — Methylderivv., Affinitätskonstanten (Johnston) 410. — — Methylester, Einw. v. CS_2 (v. Braun, Beschke) 337. — siehe auch: *Anthranilsäure.*
Aminobenzoesäuren, Affinitäskonstanten (Veley) 403. — Einw. von alkoh. HCl u. Ester (Kailan) 409.
Aminobenzophenon, Derivate (Ullmann, Denzler) 346.
Aminobenzoylanthranilsäure, siehe auch: *Anthranoylanthranilsäure.*
Aminobromdiphenyl u. Derivv. (Gelmo) 473.
Aminobromkresol (Zincke) 812.
Aminobromoxytoluylsäure u. Diacetylverb. (Zincke) 812.
Aminobutyrolacton u. Benzoylverb. (Fischer, E., Blumenthal) 713.
Aminobutyrylaminobuttersäure (Fischer, E., Raske) 120.
Aminocarbonsäuren, siehe: *Aminosäuren.*
Aminochinolin (Padoa, Carughi) 900.
Aminochlordiphenyl u. Derivv. (Gelmo) 473.
Aminocrotonsäure, Ester, Kondens. mit Triacetsäurelacton (Fleischmann) 1204.
Aminocyanstilbencarbonsäure (Gyr) 1258.
Aminodehydracetsäure (Fleischmann) 1205.
Aminodimethoxybenzophenon u. Toluolsulfoverb. (Ullmann, Denzler) 346.
Aminodimethoxynaphthophenoxazin (Fabinyi, Széki) 37.
Aminodimethylindazol (Bamberger, Wildi) 480.
Aminodinitrokresol (Borsche, Heyde) 242.
Aminodioxynaphthacenchinon (Bentley, Friedl etc.) 1421.
Aminodioxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1421.
Aminodiphensäure (Schmidt, Schall) 166.
Aminodiphenylamin (Nover) 802.
Aminodiphenylaminsulfosäure (Erdmann) 1649*.
Aminodiphenyloxaminsäure (Gelmo) 473.
Aminodiphenylsulfid u. Acetylverb. (Mauthner) 30.
Aminoessigsäure, siehe: *Glycin.*
Aminoglucuronsäure (Fränkel) 1590.
Aminohydroxylaminophenylbuttersäure, Lactam (Schroeter) 1627.
Aminohydrozimtsäure (Posner) 813.
Aminoindazole, Oxydation (Bamberger, Wildi) 479.
Aminoisoantipyrin u. Derivv. (Michaelis) 1050.
Aminoisobuttersäure u. Amid, Bldg. (Ciamician, Silber) 91.
Aminoisophthalsäure, Überführung in Chinazolincarbonsäuren (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Aminoisorosindon (Kehrmann, Prager) 1436. — u. Derivv. (Fischer, O., Arntz) 120.
Aminojoddiphenyl u. Derivv. (Gelmo) 473.
Aminolyse (Goldschmidt) 1191.
Aminomenthandicarbonsäure, Lactam (Clarke, Lapworth) 722.
Aminomethylbenzimidazol (Farbenfabr.) 1608*.
Aminomethylhydrozimtsäure, s.: *Aminotolylpropionsäure.*
Aminomethylindazol (Bamberger, Wildi) 480.
Aminomethylnitrolsäure (Wieland, Bauer) 1683. 1684.
Aminomethylzimtsäure (Schroeter) 1627.
Aminomilchsäurealdehyd und Derivate (Wohl, Schweitzer) 581.
Aminomilchsäuremethylacetal u. Derivate (Wohl, Schweitzer) 582.
Aminonaphthacenchinon (Bentley, Friedl etc.) 1419.
Aminonaphthol (Sachs) 1651*.
Aminonitroxylol, Toluolsulfoverb. (Morgan, Micklethwait) 1403.
Aminooxybenzochinon (Kehrmann, Prager) 1436.
Aminooxybuttersäure und Benzoylverb. (Fischer, E., Blumenthal) 713.
Aminooxychindolin und Hydrochlorid (Fichter, Boehringer) 119.
Aminooxynaphthoesäure (Grandmougin) 47.

Aminooxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1419.
Aminooxyphenanthrophenazoxin, Acetylverb. (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Aminophenanthrophenazoxoniumchlorid u. Pseudoform der Base (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Aminophenol (Grandmougin) 46. — Acyl- u. Phenylsulfoverbb. (Tingle, Williams) 806. — H_2SO_4-Verb. (Lumière, Seyewetz) 546. — Diacetylverb., Nitrierung (Reverdin, Bucky) 88. 842; (Meldola) 715. — Acetyl- u. Benzoylverbb., Nitrierung (Reverdin) 104. 684. — Trichloracetylverb. (L. u. P. Spiegel) 1570. — Verbrennungswärme (Lemoult) 888.
Aminophenoxybuttersäure (Fischer, E., Blumenthal) 713.
Aminophenoxyessigsäure, Acetylverbind., Nitrierung (Reverdin, Bucky) 88. 842.
Aminophenylbuttersäure (Schroeter) 1627.
Aminophenylglutarsäure (Meerwein, Schroeter) 1624.
Aminophenylindol (Angeli, Angelico) 782.
Aminophenylmercaptan (Friedländer) 1586.
Aminophenylmethoxynaphthylketonsulfosäure (Ullmann, Denzler) 348.
Aminophenylmethoxynaphthylketon und Toluolsulfoverb. (Ullmann, Denzler) 347.
Aminophenylthioglykolsäure (Friedländer) 1586. — u. Anhydrid (Friedländer, Chwala) 1791.
Aminophosphatide (Erlandsen) 1142.
Aminopropiophenone (Comanducci, Pescitelli) 1034.
Aminopyrrodiazol, s.: *Aminotriazol.*
Aminosäuren, Abbau racem. im Hundeorganismus (Abderhalden, Schittenhelm) 1551. — acidylierte, Ester (Riedel) 1001*. — Affinitätskonstanten (Veley) 408. 1402. — aromatische, Verkettung (Meyer, H.) 1498. — Ausscheidung bei Hunger (Brugsch, Hirsch) 55. — Beziehung zu Harnsäure (Kionka, Frey) 58. — Bldg. (Stadnikow) 1184. — Darst. (Zelinsky, Stadnikow) 39. — des Oxyhämoglobins aus Hundeblut (Abderhalden, Baumann) 1542. — Einfluß auf die Acetonkörperausscheidung (Borchardt, Lange) 491; auf den Stoffwechsel (Willcock, Hopkins) 416. — Einw. von Ozon (Harries, Langheld) 1545 — Hemmung der pept. Verdauung durch Bindung von HCl (Jastrowitz) 188. — methylierte, Affinitätskonstanten (Walker) 410. — Nachweis (Herzog) 762. — Rk. mit Benzochinon (Raciborski) 1595. — Übergang in Halogensäuren (Fischer, E., Raske) 1316. — Verbb. mit Farbstoffen (Suida) 678; mit NH_3 (Bergell) 1317. — Verwendung zum Eiweißaufbau (Ehrlich) 1846. — von Blut u. Lymphe (Howell) 486. — Vorrat bei Tierarten (Abderhalden, Gigon etc.) 1504.
Aminosalicylsäure, Derivv. (Piutti) 1122.
Aminosulfosäuren, Affinitätskonstanten (Veley) 408. 1402.
Aminoterephthalsäure u. Acetylverbindung (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Aminotetrahydroumbellulylamin u. Derivate (Tutin) 1256.
Aminothionaphthen u. Acetylverbindung (Friedländer) 1587.
Aminothionaphthencarbonsäure (Friedländer) 1586.
Aminotoluylsäure u. Methylester (Freundler) 1574.
Aminotolylpropionsäure u. Derivate (Posner, Oppermann) 41.
Aminotriazol (Curtius, Darapsky etc.) 1026. 1268. 1802; (Stollé) 1055. — Einw. von Acetonylaceton (Bülow) 280.
Aminotriazolcarbonsäure u. Ester (Curtius, Darapsky etc.) 1026.
Aminotriazoldicarbonsäure (Bülow) 280; (Curtius, Darapsky etc.) 1026. 1268.
Aminotrimethoxybenzophenon, Toluolsulfoverb. (Ullmann, Denzler) 347.
Aminotrimethylpyrogallocarbonsäure, Methylester (Pollak, Goldstein) 1119.
Aminovalerolacton, Naphthalinsulfoverb. (Leuchs, Splettstösser) 585.
Aminoxyde, Einfl. von Substituenten bei der Bldg. aus Arylaminen (Bamberger, Rudolf) 464. 715.
Aminozimtsäure, Ester, Acetylverb. u. Verb. mit Kresolmethylätheraldehyd (Vorländer) 1775. 1776.
Ammoniak, Analyse v. wasserfreiem (Lucion, de Paepe) 1807. — Best. im W. (Buisson) 1456. — Bldg., aus N u. H durch elektr. Funken (Briner, Mettler) 1484; bei der trockenen Dest. der Steinkohle (Mayer, Altmayer) 853. — Best., im W. (Buisson) 1704; nach Schlösing (Durig) 1752. — Darst. aus Luft, Dampf und Torf (Ireland, Sugden) 1162*. 1163*; aus N u. H (Kaiser) 1560*. — Darst. mittels dunkler elektr. Entladungen (Westdeutsche Thomasphosphatwerke) 488*. — Dest. bei der Kjeldahlbest. (Pescheck) 808. — Gleichgew. mit H_2S (Magnusson) 1240. — jodometr. Best. (Artmann, Skrabal) 667. — normales in d. Acidimetrie (Carulla) 1284. — Trennung v. Methylamin (François) 1511. — V. in Keimpflanzen (Castoro) 977. — Zers. durch stille Entlad. (Pohl) 930.
Ammoniaksoda, siehe: *Soda.*
Ammonium, Nachweis (Leffmann) 872.
Ammoniumamalgam, photograph. Unwirksamkeit (Baborovský, Vojtěch) 700.

Ammoniumcarbonat, Bldg. aus C_2H_2 und NO (Angelucci) 213.
Ammoniumchlorat im Indigoätzdruck (Radkiewicz) 1000.
Ammoniumchlorid, Doppelsalze mit $PbCl_2$ (Foote, Levy) 937. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610.
Ammoniumchromialaun (Koppel) 10.
Ammoniumdicalciumsulfat (D'Ans) 611.
Ammoniumhydrosulfid (Magnusson) 1241. — Anw. zur Reduktion von aromat. NO_2 (Brand) 405. — Darst. (Fraenkel) 1011.
Ammoniumhydroxyd (Blackman) 1240. — s. auch: *Ammoniak*
Ammoniumkobaltimolybdat (Friedheim, Keller) 398.
Ammoniumkupfertetrasulfid (Biltz, Herms) 1094.
Ammoniummolybdat, Einw. von Jodid-Jodat und stufenweise Neutralisation (Sand, Eisenlohr) 452. 453.
Ammoniumnitrat (Feld) 432*. — Anw. zur Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale (Abegg, Cumming) 525.
Ammoniumnitrit, Zersetzungsgeschwind. (Lamplough) 28.
Ammoniumparawolframat, Einw. von W. (Wells) 939.
Ammoniumpentacalciumsulfat (D'Ans) 611.
Ammoniumsalze, Hydrolyse bei Ggw. von Jodiden u. Jodaten (Moody) 893. 695. — optisch aktive, Autoracemisierung (v. Halban) 953; (Wedekind) 954.
Ammoniumselenat (Tutton) 448.
Ammoniumsulfat, Wrkg., hoher Gaben im Boden (Stutzer) 1280; im Verhältnis zu $NaNO_3$ (Süchting) 1280.
Ammoniumsulfid als Reduktionsmittel für aromat. Nitroverbb. (Brand) 404.
Ammoniumtrijodat als Ursubstanz (Riegler) 503.
Amphibol, neuer (Duparc, Pearce) 1509.
Amphibolmikrogabbro (Loewinson-Lessing) 1147.
Amphotere Elektrolyte, siehe: *Elektrolyte.*
Amygdalin, Einw. v. Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168. — Hydrolyse durch Emulsin (Auld) 1698.
Amylacetessigsäure, Ester (Clarke) 624.
Amylaceton (Clarke) 624.
Amylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Amylalkohol (Walden) 583. — Giftwrkg. (Loewenstein) 184. — Gleichgew. mit Borsäure u. W. (Abegg, Mueller) 447. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — spez. Wärme bei tief. Temp. (Battelli) 1481. — Trihydrat u. Verb. mit Borsäure (Abegg, Mueller) 447. — u. Acetylverb., Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — siehe auch: *Fuselöl.*
Amylbenzol (Gleditsch) 463.
Amylbromid, Dampfdichte (Brill) 862.
Amyldiäthylaminoacrylsäure, Ester (Moureu, Lazennec) 25.
Amylen, Gemische mit Anilin, Oberflächenspannung (Antonow) 1284.
Amylenchlorhydrin (Henry) 1102.
Amylenpiperidin u. Derivv. (v. Braun) 351.
Amylglykolsäure, Nitril (Gauthier) 400.
Amylmercaptan (Pexters) 1398.
Amylnaphthocinchoninsäure (Bagard) 1782.
Amylnitrit (Pexters) 1398.
Amylodextrin (Bloemendal) 177.
Amylopektin (Van Laer) 946.
Amylose (Bloemendal) 177; (Van Laer) 946. — siehe auch: *Stärke.*
Amylphenylhydracrylsäure (Schroeter) 1628.
Amylpiperidylacrylsäure, Nitril (Moureu, Lazennec) 562.
Amylpyrazolonimin (Moureu, Lazennec) 738.
Amylsalicylase der Leber (Loevenhart) 1209.
Amylzimtsäure (Schroeter) 1628.
Anästhesie durch Ä. u. Chlf. (Nicloux) 838.
Anästhetica, Einw. auf Serum (Buglia, Simon) 1441. — Wrkg. u. Konstitution (Spiegel) 1553.
Analyse, Acetylen als Fällungsreagens (Erdmann) 1073; (Erdmann, Makowka) 1074. 1075. — Trennung der Silber- u. Kupfergruppe (Sand) 1460. — qualitative der Silber, Kupfer- u. Zinngruppe (Noyes, Bray) 1350; von K u. Na bei Ggw. von Mg (Makowezki) 302. — Verwendung von Nickeltiegeln (Kržižan) 1297. — siehe auch: *Elementar-*, *Mikro-*, *Neutralisationsanalyse etc.*
Anethol, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Reduktion (Henrard) 343.
Anhydride, siehe: *Säureanhydride.*
Anhydrit (Coblentz) 604.
Anhydroacetoxytetradioxytritanolondiäther (v. Liebig) 898.
Anhydroaminomilchsäurealdehyd, trimolekularer (Wohl, Schweitzer) 533.
Anhydrodiformaldehydharnsäure (Nicolaier) 950.
Anhydroformtoluidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Anhydromethylhydracrylsäure (Schroeter) 1626.
Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (Plancher, Manaresi) 285. — physiol. Wrkg. (Mendel, Underhill) 490.
Anilin, Acetylverb., Best. (Turner, Vanderkleed) 1641; Einw. von Benzoylnitrat (Butler) 106; Jodidchlorid (Werner) 245;

Oxim (Wieland) 1680; Nitrierung (Orton) 879. — aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1191. — Einw. von Farbstoffen (Suida) 679; von Halogenen (Ostrogovich, Silbermann) 1196; von Paraldehyd im Licht (Ciamician, Silber) 404. — Gemische mit Amylen, Oberflächenspannung (Antonow) 1234. — Gleichgewicht mit Chlornitrobenzol u. Dinitrobenzol (Kremann) 1253. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Trennung von Methyl- u. Dimethylanilin (Badische) 1652*. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237. — u. Acetylverb., Nitrierung in Eg. (Witt, Utermann) 153. — u. Derivv., Nitrierung (Tingle, Blanck) 682. — u. Phenolat (Bischoff, Fröhlich) 154. — Verbb. mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 880. 1190.
Anilinfarben, siehe: *Farbstoffe.*
Anilino..., siehe auch: *Phenylamino*...
Anilinoessigsäure, siehe: *Phenylglycin.*
Anilinooxynaphthacenchinon u. Acetylverb. (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Anilinophenosafranin (Barbier, Sisley) 742. — asym. (Barbier, Sisley) 742.
Anilinovaleriansäure, inneres Anhydrid, siehe: *Phenylmethylpyrrolidon.*
Anilinschwarz, Einfluß von Halogensäuren auf die Bldg. (Erban, Mebus) 1161. — Färben (Wild) 1516*.
Anis..., siehe auch: *Methoxybens*... u. *Methoxyphen*...
Anisalaminoacetophenon (Vorländer) 340.
Anisalaminoazotoluol (Vorländer) 340. 341.
Anisalaminobenzoesäure (Vorländer) 1776. — Ester (Vorländer) 340. 841.
Anisalaminozimtsäure (Vorländer) 341.
Anisalanisidin (Vorländer) 340.
Anisalanisylhydroxylamin (Vorländer) 1776.
Anisalchinaldin (Vorländer) 1775.
Anisalchloranilin (Vorländer) 1775.
Anisaldehyd, elektrolyt. Reduktion (Law) 340. — Oxim, als Lösungsmittel, Drehung von Weinsäureester (Patterson, Mc Millan) 1481; Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 205. — Phenylhydrazon, Verb. mit Pikrylchlorid (Ciusa, Agostinelli) 1538.
Anisalphenetidin (Vorländer) 340.
Anisalphenetidylhydroxylamin (Vorländer) 1776.
Anisalphenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Anisalphenylhydroxylamin (Vorländer) 1775.
Anisidin (Mauthner) 30. — Acetylverb., Nitrierung (Reverdin, Bucky) 88. 342. — asym. NH_4-Salze; Formylverb. (Fröhlich, Wedekind) 1252. — Benzoylverb. (Butler) 106. — Oxalylverb. u. Phenolat (Bischoff, Fröhlich) 155.
Anisidylnaphthylamin, Einw. von Formaldehyd (Bucherer, Seyde) 1058.
Anisoin, elektrolyt. Reduktion (Law) 340. — Reduktion (Apitzsch) 1748.
Anisol, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478.
Anisolazoxyphenetol (Rotinianz, Rotarski) 469.
Anisolenhexahydroanthron (Godchot) 1428.
Anisotheobromin 1449; (v. Sztankay) 1806.
Anisoylphloroglucintrimethyläther, siehe: *Tetramethoxybenzophenon.*
Anisoylveratrol (v. Kostanecki, Tambor) 263.
Anisylaminonaphtholdisulfosäure (Farbenfabr.) 1654*.
Anisylazoformaldoxim (Busch, Meussdörffer) 1087.
Anisylchlorpropanol (Riedel) 1607*.
Anisylhordenin (Léger) 1055.
Anisylhydrazinoessigsäure (Busch, Meussdörffer) 1087.
Anisylmethylketon, Kondens. mit Terephthalaldehyd (v. Lendenfeld) 342.
Anoden aus Al (Schulze) 1018. 1174.
Anodenstrahlen (Gehrcke, Reichenheim) 687. 1525.
Anorganische Chemie (Hofmann) 1661.
Anorganische Fermente, siehe: *Fermente.* — Lösungsmittel, siehe: *Lösungsmittel.*
Anthozoen, Gerüstsubstanz des Skeletts (Mörner) 1140.
Anthracen, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Formel (Obermiller) 951. — hochprozent. (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 197*. — katalyt. Reduktion (Ipatiew) 1721. — Mesoderivate (Kaufler, Suchannek) 817. — räumliche Auffassung, Derivv. (Kaufler) 1126.
Anthracenfarbstoffe, grüne, sauer färbende (Farbenfabriken) 1368*. — in Küpen färbende (Farbenfabriken) 775*. — violette u. grüne (Farbenfabriken) 597*.
Anthrachinon (Willstätter, Parnas) 1497. — Dimethylaminoanil (Kaufler, Suchannek) 818. — Einw. von alkoh. KOH (Scholl, Stegmüller) 1183.
Anthrachinonanthranolazin (Scholl, Stegmüller) 1183.
Anthrachinonazin (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Anthrachinondiazothioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Anthrachinondisulfosäure (Kaufler) 1127; (Farbenfabriken) 1652*.
Anthrachinonimid, Dimethylaminoanil (Kaufler, Suchannek) 818.
Anthrachinonimidnitrophenylhydrazon, s.: *Nitrobenzolazomesoanthramin.*

Anthrachinonimidphenylhydrazon, siehe: *Benzolazomesoanthramin.*
Anthrachinonphenylhydrazon, siehe: *Benzolazoanthranol.*
Anthraflavinsäure, Addition von Cl (Wedekind & Co.) 1866*.
Anthragallol, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Anthrahydrochinon, K-Verb. (Scholl, Stegmüller) 1133.
Anthrahydrochinonazin, Tetrabenzoylverb. (Scholl, Berblinger) 820.
Anthranil (Bamberger) 557. — u. Acylderivv. (Schroeter) 1629.
Anthranilsäure, dimolekulare Anhydride; Benzolsulfoverbb. (Schroeter) 1628. — Einw. von CS_2 auf den Methylester (v. Braun, Beschke) 337. — Ester (Schmidt) 1677. — Identifizierung (Mohr, Köhler) 1825. — Thioglykolsäurediazoverbindungen (Friedländer) 1585. — Trennung v. Cyanmethylanthranilsäure (Badische) 1653*. — Überführung in Aminobenzophenon; Toluolsulfoverb. (Ullmann, Denzler) 346. — Verbb. mit Krystallviolett u. Krystallponceau (Suida) 678. — siehe auch: *Aminobenzoesäure.*
Anthranonazin (Scholl, Berblinger) 821.
Anthranoylanthranil (Schroeter) 1629.
Anthranoylanthranilsäure (Meyer, H.) 1494. — Acetylverb. u. Amid derselben (Mohr, Köhler) 1825. — u. Derivate (Schroeter) 1629.
Anthrazin u. Derivv. (Scholl) 1134.
Antidiastasen, immunisator. (Preti) 1687.
Antifermente (Jacoby) 180. 358. 1636.
Antikollämin 1449.
Antimon, Best., in Erzen etc. (Low) 505; in Legierungen (Low) 991; mit Bromsäure (Rowell) 759. — elektrolyt. Best. (Dormaar) 759. — ferromagnet. Verbb. mit Mn (Wedekind) 1566. — Spiegel (Stock, Gomolka, Heynemann) 691. — Trennung von Pb, Cd u. Cu (Jannasch, Heimann) 423. — volumetrische Best. (Duncan) 1073. — V. kontinuierlicher Strahlen im Funkenspektrum (Hartley) 525.
Antimonmalate, Drehung (Grossmann) 461.
Antimonpentachlorid, Verbb. mit N_4S_4 (Davis) 223.
Antimonpentafluorid (Ruff) 391.
Antimonsulfiderze, elektrolyt. Reduktion (Dekker) 816*.
Antimontrisulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Antimontriweinsäure (Grossmann) 461.
Antimonwasserstoff, Zers. (Stock, Bodenstein) 693; (Stock, Gomolka, Heynemann) 691.
Antimonylweinsäure (Grossmann) 461.
Antipepsin im Serum (Jacoby) 358.
Antiperiostin 1449.
Antipoden, optische, Bezeichnung (Fischer, E.) 799.
Antipyrin, siehe: *Phenyldimethylpyrazolon.*
Antiseptische Wrkg. von äth. Ölen und Terpenen (Kobert) 419.
Antitoxin u. Eiweiß (Hamburger) 745.
Antitrypsin (Hedin) 830.
Antivom 580.
Apatit (Buss) 368.
Apfelsäure, siehe: *Äpfelsäure.*
Apfelsaft (Juckenack, Büttner) 985.
Aponarcein, siehe: *Lactonarcein.*
Apophyllit, Angreifbarkeit durch HCl (Cornu) 1348.
Apparate, zum Ablesen des Stärke- u. Trockengeh. von Kartoffeln (v. d. Heide) 1455. — zum Krystallisieren u. Filtrieren in indifferenten Gasen (Steinkopf) 784. — zum Nachweis von As (Schaefer) 1511. — zum raschen Auflösen u. Abdampfen (Zenghelis) 317. — zur Aufbewahrung von u. Titrieren mit Lauge (Van Ledden Hulsebosch) 370. — zur Aufbewahrung zersetzl. Fll. (zum Tobel) 140*. — zur Abscheidung von SiF_4 (Hileman) 65. — zur Absorption bei der Elementaranalyse (Carrasco) 1454. — zur Behandlung einer sd. Fl. mit Gasen (Gebhard) 1297. — zur Best. der Abbindezeit von Zement (Gary) 988; zur Best. der Fettsäuren (Goske) 1703; der flücht. Säure im Wein (Boetticher) 371; des Schmelzp. (Thiele) 1233; des Wasserlöslichen in Leder (Godfrin) 501; von Explosionsgrenzen in Gasgemengen (Teclu) 1769; von Flamm- u. Brennpunkt von Schmierölen (Marcusson) 196; von Milchfett (Adorján) 298; von CO_2 (Teclu) 1766; von S (v. Nostitz, Jänkendorf) 988; von S u. C (Kleine) 584; von SO_2 (Argyriadès) 500. — zur Demonstr. von Kohlenstaub- u. Gasexplosionen (Engler) 1374. — zur Dest. mit Wasserdampf (Pozzi-Escot) 1609. — zur ebullioskop. Molekulargewichtsbest. (Beckmann) 1382. — zur Elektroanalyse mit Membran (Magri, Ercolini) 1705. — zur Elementaranalyse (Holde, Schlüter) 664. — zur Erzeugung von Bogenspektren (Gallenkamp) 1561. — zur Gasentw. (Truffi) 783; (Kleine) 1717; (Southerden) 1717; unter höherem Druck (Teclu) 1766. — zur Messung der Zusammendrückbarkeit von W. (Grimsehl) 1006. — zur Mikrophotographie (Lenz) 317. — zur Regelung der Destillationsgeschwind. (Bull) 54. — zur Sublimation (Skworzow) 1005. — zur Umwandlung der Leuchtgasflamme, zur Verbrennung von H in O u. von O in H u. zur Explosion (Teclu) 1561. —

zur Unters. armer Gase durch Absorption (Gülich) 500. — zur Wasserverteilung (Wagner) 1378. — siehe auch: *Absorptionsgefäße* u. *Gas, Entwicklungsapparat.*
Arabinose, Absorpt. von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107.
Arachinsäure, Glycerid (Fanto, Stritar) 1488.
Arachisalkohol (Haller) 1699.
Arachisöl, Nachweis im Olivenöl (Blarez) 767.
Arbutin, Einw. von Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168. — mikrochem. Nachweis (Tunmann) 196.
Arecolin, physiol. Wrkg. (H. Meier) 578.
Arginin (Cohnheim) 1549. — Einw. von Farbstoffen (Suida) 678.
Argon, Darst. mit CaC_2 (F. Fischer) 1240. — Grenzkurve (Happel) 1375. — Verh. von positiven Strahlen (Thomson) 1769. — V. in einem Zirkonsilicat (Kitchin, Winterson) 291. — Zustandsgleichung (Happel) 206.
Argyrodit (Canfield) 840.
Armadiphtherin 1449.
Aroma, Bldg. durch Bakterien (Van der Leck) 364.
Aromatische Verbindungen, siehe: *Verbindungen.*
Arrhenal, siehe: *Methylarsensäure, Natriumsalz.*
Arsen, Best. (Vitali) 1095; in Erzen etc. (Low) 505. — elektrolyt. Trennung von Sn (Lampén) 1224. — Gehalt der Maxquelle Dürkheim (Ebler) 1281. 1595. — Legierungen mit Fe (Friedrich) 1729; mit Ni (Friedrich, Bennigson) 1730; mit Zn (Friedrich, Leroux) 1729. — Nachweis (Schoorl) 758; geringer Mengen (Chapman, Law) 667. — organ. u. anorgan. Verbb. (Carlson) 191. — spez. Wärme u. Dichte (Wigand) 1007. — Trennung von Kupfer als Ammoniummagnesiumarseniat (Gooch, Phelps) 758. — V. in eruptiven Fumarolen (Lacroix) 61; im Organismus (Schaefer) 1511; kontinuierlicher Strahlen im Funkenspektrum (Hartley) 525.
Arsenchloride, Entfern. aus Gasen (Verein chem. Fabr.) 1081*.
Arsenige Säure, Einw. von Alkoholen u. Phenol (Auger) 400. — Oxydat. durch Chromsäure (de Lury) 1484; bei Ggw. von KJ (Miller) 1485. — Potential gegen Arsensäure (Loimaranta) 686.
Arsenopyrit (Colomba) 581.
Arsensäure, Anilid (Carlson) 191. — Best. im London Purple (Mahin) 66. — Mesohydrie (Oddo) 624. — Potential gegen arsenige Säure (Loimaranta) 686.
Arsensauerstoffverbindungen, Einfluß auf die Einw. von nascier. H auf Metallverbb. (Vitali) 1095.
Arsensulfiderze, elektrolyt. Redukt. (Dekker) 316*.
Arsentrisulfid, Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1151.
Arsenylmalate, Drehung (Grossmann) 461.
Arsenylweinsäure (Grossmann) 461.
Artemisia frigida, leudoviciana u. caudata, Öle (Rabak) 165.
Artopan (v. Czadek) 1468.
Aryl..., siehe auch: *Phenyl..., Tolyl..., Naphthyl... etc.*
Arylthioglykolsäuren (Friedländer, Chwala) 1790.
Arzneimittel (Zernik) 1065. — coffeinhaltige, homöopath. (Katz) 1465. — neue 580. 1449.
Asaron, Einw. von HNO_3 (Fabinyi, Széki) 36.
Asaronpflanzen, Pharmakol. (Brissemoret, Combes) 180.
Asaronsäure, Einw. von HNO_3 u. HNO_2; Darst. (Fabinyi, Széki) 39.
Asarylamin, siehe: *Trimethoxyanilin.*
Asche, Best. der Alkalität (Farnsteiner) 1355. — eruptive, Mineraliengehalt (Tertsch) 1509. — vulkanische (Comanducci, Pescitelli, Arena) 988.
Ascitesflüssigkeit (Bretet) 57.
Asparagin, Einfl. auf die Milch (Völtz) 290. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 26. — Wrkg. auf den N-Umsatz im Tierkörper (Lehmann) 127.
Asparaginsäure, Affinitätskonstante (Veley) 403. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf den Ester (Paal, Weidenkaff) 333. — u. Ester, Umwandl. in Brombernsteinsäure (E. Fischer, Raske) 1315.
Aspartsäure, Ester u. Drehung (Piutti, Magli) 1105.
Aspergillus, Batatae (Saito) 1362. — Oryzae (Saito) 128. — niger, Alkoholgärung (Kostytschew) 1637; Einfl. auf die Ausnützung unl. Phosphate im Boden (Sante de Grazia, Cerza) 1214; Extraktivphosphor u. Proteinphosphor (Koch, Reed) 1699.
Asphalt, Abscheidung aus Mineralölen (Diamand) 77*. — von Bahrein (Höfer) 987. — V. in Rheinhessen (Steuer) 986.
Aspirin, Anw. zum Nachweis von $NaHCO_3$ in Milch (Lelli) 909.
Aspirophen 580; (Zernik) 1065.
Assimilation, von Stickstoffverbb. durch Pilze (Raciborski) 1504. — siehe auch: *Kohlensäure.*
Assoziierte Stoffe (Traube) 924.

Astochitgneis (Belowsky) 1689.
Atmosphäre, radioakt. Stoffe (Blanc) 1848. — Ionisation über dem Ozean (Eve) 754. — siehe auch: *Luft*.
Atmung, anaerobe der Samenpflanzen (Stoklasa, Ernest etc.) 744. 1275. 1750; erfrorener Organe (Stoklasa) 828. — von Pflanzen ohne Alkoholbldg. (Palladin, Kostytschew) 1441.
Atmungsluft, siehe: *Luft*.
Atome (Traube) 1087. — der Gase, Energie (Ensrud) 1168. — Konstit. (Pellat) 1166. 1562; (Tommasina) 1562. — radioakt. Stoffe, Umwandlung (Righi) 1567. — Raum u. Valenz (Traube) 785. — Theorie (Barlow, Pope) 2. 608.
Atomgewichte, einfachste (Erdmann) 603; (Wald) 1298. — als Funktion des Platzes in der Reihe der wachsenden Werte (Minet) 1087. — Bericht des Ausschusses (Hinrichs) 819; für 1907 (Clarke, Moissan, Ostwald, Thorpe) 523.
Atomgruppen, aromatische, wechselseitiger Austausch (Meyer, Pfotenhauer) 1415. — konjugierte, opt. Wrkg. (Brühl) 1099. 1124. 1178.
Atomrefraktion (Amar) 788.
Atomvolumen, Bez. zur Wertigkeit (Le Bas) 399. 1100.
Atoxyl (Carlson) 191; (Zernik) 1066; (Fourneau) 1806. — s. auch: *Arsensäure, Anilid*.
Atractylis gummifera (Angelico) 283.
Atractylsäure, K-Salz (Angelico) 283.
Atranorsäure (Zopf) 1425.
Atropin, Einw. von Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168. — Nachweis in Kartoffelknollen (Strasburger) 743. — V. in Kartoffelknollen (Lindemuth) 282. — Wrkg. auf die Gefäßmuskulatur (F. Müller) 576.
Auerstrumpf in der H-Cl-Flamme (Killing) 854.
Auflösung, siehe: *Lösung*.
Aur..., siehe auch: *Gold*...
Auramin, Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gillièron) 1259. — naphthochinonsulfosaures Salz (Sachs, Berthold) 1749.
Aurobenzylmercaptid (Herrmann) 103.
Ausdehnung fester Körper (Scheel) 1480.
Autan (Wesenberg) 420; (Kirstein) 579; (Tomarkin, Heller) 746; (Nieter) 746; (Zernik) 1065.
Autolysator (Strache, Jahoda etc.) 662.
Autolyse, Einfl. auf Gefrierpunkt u. elektr. Leitfähigkeit (Gideon, Benson) 1701.
Autoracemisation, Einfl. der Atomverkettung auf die Geschwindigkeit (Fröhlich, Wedekind) 1789.
Auxochromtheorie (Kauffmann) 1115; (Hantzsch) 1685.
Avanturinglas, Bldg. des Cu-haltigen (Auger) 1360.
Ayapanaöl (Schimmel & Co.) 1413.
Azaurolsäuren (Wieland) 1665.
Azdioxdiazinderivate (Jovitschitsch) 176.
Azelainsäure, Halbaldehyd u. dessen Esteracetal (Harries, Türk) 24.
Azide, s. auch: *Stickstoffwasserstoffsäure*.
Azine, Acylierung (Scholl, Berblinger) 821.
Azoanilin und Acetylverbindung (Brand, Stohr) 467.
Azoanisol (Willstätter, Benz) 1687. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Azobenzaldehydsulfosäure (Green, Crosland) 258.
Azobenzoesäure (Bamberger) 558. — Alkaminester (Farbwerke) 1366*. — Ester, krystallin.-fl. Phase (Vorländer) 340.
Azobenzol, Absorptionsspektrum (Tuck) 1405. — Krystallisationsgeschwindigkeit mit Dibenzyl u. Benzil (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719. — Verbrennungswärme u. Konstit. (Lemoult) 76.
Azobenzolhydrazinsulfosäure (Troeger, Puttkammer) 803.
Azobenzophenon u. Phenylhydrazon (Carré) 726.
Azocyanamine, aromatische (Pierron) 468.
Azodicarbonamidoxim (Wieland, Bauer) 1688.
Azofarbstoff $C_{21}H_{18}O_2N_4$ aus Isoantipyrindiazoniumchlorid u. β-Naphthol (Michaelis) 1051.
Azofarbstoffe, aus Aminobenzimidazolen u. Phenylmethylpyrazolon (Farbenfabr.) 1715; aus 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren (Farbenfabr.) 1867*. — Bldg. auf der Faser (Pomeranz) 813. — mit Alkoxyl (Badische) 1714*. — orangefarbene (Akt.-Ges. f. Anilinf.) 1368*. — Verbrennungswärme u. Konstit. (Lemoult) 75. — siehe auch: *Disazofarbstoffe etc.*
Azoindazol u. Derivate (Bamberger, Wildi) 479.
Azokresetol, Benzoylverb., Absorptionsspektrum (Tuck) 1405.
Azomethinverbindungen, Einfl. der C-Doppelbind. auf die Farbe (Möhlau, Adam) 107.
Azophenetol, enantiotrope Umwandlung (Lehmann) 889. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Azophenol, Benzoat, Phasen (Vorländer) 1776. — Isomerie u. Acetyl- u. Benzoylverb. (Willstätter, Benz) 1686.
Azophenoläthylcarbonat, Phasen (Vorländer) 1776.
Azosäuren, o-substituierte u. Umwandl. in Oxyindazylderivv. (Freundler) 469. 1574.
Azotobakter (Krzemieniewski) 1702. —

chroococcum, V. in Böden (Christensen) 187. — N-Bindung (Heinze) 744.
Azotobakterien aus dem Golf von Neapel (Benecke) 1210; (Thomsen) 1210.
Azotoluoltriazolon (Curtius, Thompson) 279.
Azotoluoltriazolonessigsäure u. Amid (Curtius, Thompson) 279.
Azoverbindungen, aliphat. (Wieland) 1665. — Bldg. durch Aminkombination (Paul) 955.
Azoxoniumverbindungen (Kehrmann, Winkelmann) 897.
Azoxyacetophenon, feste Phasen (Vorländer) 1775.
Azoxyanilin u. Derivate (Brand, Stohr) 466.
Azoxyanisol, Schmelzkurven d. Mischungen mit Bzl., Nitrobzl. u. Dibromacetylen (Bogojawlenski, Winogradow) 1741.
Azoxyazodistilbendisulfosäure (Green, Crosland) 257.
Azoxybenzaldehyd, Bisphenylhydrazon u. Dioxim (Bamberger) 558.
Azoxybenzoesäure (Bamberger) 558.
Azoxybenzol, Verbrennungswärme (Lemoult) 338.
Azoxybenzolsulfosäure, Ester (Vorländer) 1775.
Azoxybenzophenon (Carré) 726.
Azoxybromzimtsäure, Ester (Vorländer) 341.
Azoxydicarbonamidoxim u. Dibenzoylverb. (Wieland, Bauer) 1683.
Azoxyphenetol, Verbrennungswärme (Lemoult) 338.
Azoxyphenoxyessigsäure, Ester (Vorländer) 1775.
Azoxytoluidin, Verbrennungswärme (Lemoult) 338.
Azoxyverbindung aus Diphenylmethylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Azozimtsäure, Ester, Phasen (Vorländer) 1776.
Azurit (Millosevich) 582.

Babittmetall, Best. von Sb u. Sn (Low) 991.
Bacillus acidoaromaticus u. aromaticus (Van der Leck) 364. — bulgarischer (Metschnikoff) 1212. — mesentericus ruber (Gruber) 419; vulgatus, Einw. auf Gliadin (Abderhalden, Emmerling) 1546. — nitrator, azotofluorescens u. Hiltneri (Kaserer) 652.
Bacterium casei fusci (Gruber) 1212. — Soya (Saito) 128.
Bäder, galvanoplastische, Best. v. $CuSO_4$ u. H_2SO_4 (Wogrinz, Kittel) 508.
Bakankosin (Bourquelot, Hérissey) 1504.
Bakterien, Abtötung durch Licht (Thiele, Wolf) 492. — Aroma bildende (Van der Leck) 364. — chem. Wrkg. der Sporen (Effront) 834. — der Buttersäuregärung (Grassberger, Schattenfroh) 492. — der Essiggärung, (Rothenbach, Hoffmann) 745; Oxydationswrkg. in Ggw. von Fe- u. Mn-Salzen (Rothenbach, Hoffmann) 1637; Trennung von Mykoderma (Bergsten) 590. — der Propionsäuregärung von Käse (v. Freudenreich, Jensen) 421. — des Darmes, Wrkg. auf Glucoside u. Alkaloide (Gonnermann) 168. — des Flaschenbieres (Fuhrmann) 365. — des Kaffees (Kühl) 419. — Einw. auf H (Nabokich, Lebedew) 323. — Einw. von Galle (Fornet) 829; von SO_2 u. aldehydschwefliger S. (Seifert) 287. — Gehalt der Faeces (Klein) 414. — Kochsche (Auclair, Paris) 1063. — knöllchenbildende, Fixierung von N (Greig-Smith) 1638; Kulturen als Impfmittel für Hülsenfrüchte (Remy) 656. — N-bindende (Krzemieniewski) 1701; aus dem Golf von Neapel (Benecke) 1210; (Thomsen) 1210; oder N-umwandelnde mit autotropher Lebensweise (Kaserer) 652. — pathogene, Einw. des Sonnenlichtes (Wiesner) 1506. — saccharophobe (Kohn) 364. — s. auch: *Colabacillen*, *Milchsäurebakterien etc.*
Bakteriologische Bodenunters. (Löhnis, Parr) 585.
Balata, Verzögern der Milchsaftgerinnung (Morisse) 148*.
Ballistit, Zers. (Silberrad, Farmer) 538.
Balsam von Hardwickia Pinnata (Hooper) 573.
Bandenspektra (Kordysch) 209. — Absorpt. u. Fluorescenz (Stark) 1288.
Baptisiaglucoside (Gorter) 47.
Barbitursäure, Affinitätskonst. (Wood) 539.
Baritin (Millosevich) 582.
Barium, Darst. (Guntz) 1613. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093. — Nachweis mittels Jodaten (Benedict) 67. — Trennung v. Sr u. Ca (Caron, Raquet) 507; (Baubigny) 1221. — Verhalten im Organismus (G. M. Meyer) 1443. — Wrkg. auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146.
Bariumcarbid, Lösungsfähigkeit für C (Kahn) 931.
Bariumcarbonat, Einw. von C u. N (Kühling) 611.
Bariumchlorid, Einw. von $NaNO_2$ (Matuschek) 1385. — Erstarrung mit BaF_2 (Plato) 1096. — Lösungsvermögen für BaO (Arndt) 696. — Überführungszahl des Anions (Jahn) 1611.
Bariumchromat (Caron, Raquet) 508; (Baubigny) 1221.
Bariumfluorid, Bandenspektrum (Rösch) 396. — Erstarrung mit $BaCl_2$ (Plato) 1096.
Bariumhaloide, Bandenspektren (Olmstedt) 146.

Bariumkobaltimolybdat (Friedheim, Keller) 898.
Bariumnitrat, Isomorphie mit $Pb(NO_3)_2$ (Gaubert) 214.
Bariumnitrit, Darst. aus $BaCl_2$ u. $NaNO_2$ (Matuschek) 1885.
Bariumoxyd, Löslichkeit in $BaCl_2$ (Arndt) 696.
Bariumpercarbonat (Merck) 1082*. 1083*.
Bariumperoxyd, Unters. (Löb) 587.
Bariumquecksilberbromid, Anwendung zur Trennung v. Mineralien (Clerici) 1349.
Bariumsulfat, Reduktion bei der Best. (Folin) 1807. — Veraschung der Niederschläge (de Koninck) 1458.
Bariumsulfid, Best. (Wessely) 587.
Barometer, siehe: *Manometer*.
Baryt, Dichte (Berkeley) 1068.
Barytblau (Le Chatelier) 1362.
Basaltblau v. Nordgrönland (Schwantke) 869.
Basaltmoor (v. Knebel) 1689.
Basen, siehe: *Amine*.
Bataten, Anwendung zur Branntweindarst. (Saito) 1862.
Baumwolle, glatte, weiße Gewebe (Lehmann) 1161. — hygroskopische Wrkg. (Masson, Richards) 594. — Mercerisieren (Wichelhaus, Vieweg) 800; (Schwalbe) 1490; von loser (Kleinewefers Söhne) 1516*. — zum Nitrieren, Reinigung (Erban) 882.
Baumwollensamenöl, siehe: *Cottonöl*.
Bauxit (Kaiser) 498; (Coblentz) 604. — Best. von Ti (Gallo) 1601.
Bazillen, siehe: *Bakterien*.
Bebeerin, Jodbenzylat u. physiol. Wrkg. (Scholtz) 354.
Beckmannsche Umlagerung, siehe: *Oxime*.
Befruchtung, Einfluß auf die Säurebldg. im Ei (Loeb) 181.
Beizenfarbstoffe, Theorie (Bigler, v. Kostanecki) 266.
Beleuchtung (Bertelsmann) 1711. — mit Gasglühlicht (Böhm) 1000. — Tabelle (Lockemann) 772.
Belladonnaextrakt (Matthes, Rammstedt) 308.
Benz..., s. auch: *Benzo... u. Benzoyl...*
Benzalacetophenon, Oxime, stereoisomere (Henrich) 1418. — Verb. mit Acetessigester (Kohler) 1541.
Benzaläthoxyphenylrhodaninsäure (Wagner) 972.
Benzalaminoacetanilid (Brand, Stohr) 468.
Benzalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 107.
Benzalaminoisoantipyrin (Michaelis) 1051.
Benzalaminoisorosindon (O. Fischer, Arntz) 121.
Benzalaminonaphthol (Möhlau, Adam) 107.
Benzalaminooxychindolin (Fichter, Boehringer) 119.
Benzalaminophenol (Möhlau, Adam) 107.
Benzalaminophenylhydrazin (Franzen) 1082.
Benzalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 107.
Benzalaminotriazol (Curtius, Darapsky etc.) 1028.
Benzalanisylhydroxylamin (Vorländer) 1776.
Benzalbisisoantipyrin (Michaelis) 1048.
Benzalbismethoxybenzamid (Keane, Nicholls) 1262.
Benzalbisthioglykolsäure u. Ester (Holmberg, Mattisson) 1617.
Benzalbisthiomilchsäure (Holmberg, Mattisson) 1617.
Benzalcyclohexanon (Wallach) 563.
Benzaldehyd, Bldg. aus Thiobenzanilid (Ciusa) 29. — elektrolyt. Reduktion (Law) 840. — Lichtwrkg. auf das Oxim (Ciusa) 548; auf ein Gemisch mit Jodobenzol (Mascarelli) 33. 884. — Oxim, Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 205; als Lösungsmittel, Drehung von Weinsäureestern (Patterson, Mc Millan) 1481. — Phenylhydrazon, Verb. mit Pikrylchlorid (Ciusa, Agostinelli) 1538.
Benzaldehydphenylacetylen (Brachin) 562.
Benzaldehydsulfoxylsäure, Na-Salz (Badische) 682*.
Benzaldiketohydrinden (Kohler) 1540.
Benzaldimethylcyclohexenon, Einw. von C_6H_5MgBr (Kohler) 1540.
Benzaldiphloroglucintrimethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 261.
Benzalglutarsäure, Anhydrid und Anil (Müller) 41.
Benzalhexahydroanthron und Dibromid (Godchot) 1423.
Benzalhydrazinooxalsäure (Curtius, Darapsky, Müller) 1271.
Benzalmalonsäure, Einw. von Br (Barrett, Lapworth) 1580.
Benzalmethylphenylaminopyrazolon (Michaelis) 1050.
Benzalnaphthylrhodaninsäure (Wagner) 971.
Benzalphenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Benzalphenylmethylbispyrazolon (Stoermer, Martinsen) 1337.
Benzalpinennitrolamin (Leach) 1040.
Benzalpinylsemicarbazon (Leach) 1041.
Benzenylpiperidoxim (Ley, Krafft) 885.
Benzhydrol (Montagne) 477. — Äther (v. Kostanecki, Lampe) 261. — Assoziation (Hewitt, Winmill) 1573. — Reduktion (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Benzhydroxamsäure, Chlorid (Wieland)

1678. — Einw. von Thionylchlorid (Marquis) 688.
Benzhydryltriphenylcarbinol (Guyot, Catel) 478.
Benzidin, Anwendung zur Best. der H_2SO_4 (Friedheim, Nydegger) 504; des Wolframs (v. Knorre) 998. — räuml. Formel (Kaufler) 1127. — Stereochemie (Euler) 1578. — Verbrennungswärme (Lemoult) 888.
Benzidinchromat u. Homologes (Moir) 344.
Benzidindiazocarbonsäure (Euler) 1578.
Benzidindicarbonsäure (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Benzidinoxaminsäure (Gelmo) 478.
Benzidinsulfosäure (Moir) 344.
Benzil, Krystallisationsgeschwindigkeit mit Azobenzol (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719. — Reduktion (Apitzsch) 1748. — Vereinigung mit Resorcin (v. Liebig) 892. — u. Monoxim, Bldg. (Borsche) 962.
Benzilaldol (Hantzsch, Glower) 1698.
Benzilreaktion, Muttersubstanz (Hantzsch, Glower) 1697.
Benzimidazole, Tautomerie (O. Fischer) 1052.
Benzin, Fabrikation (Ernő) 1468. — künstliches (Rakusin) 680. — zum Entfetten (Trotman) 772.
Benznaphthanthron (Badische) 1002*.
Benzo..., s. auch: *Benz* .... *u. Benzoyl* ....
Benzoacetodinitril, Einw. von Amylnitrit (Lublin) 470.
Benzochinon, Benzoylphenylhydrazon (Willstätter, Veraguth) 1499; Absorptionsspektrum (Tuck) 1405. — Dioxim (Hantzsch, Glover) 227. — Oxydation durch Silberperoxyd (Kempf) 81. — Rk. mit Aminosäuren u. Proteinen (Raciborski) 1595. — Verb. mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260; mit Diphenylketen (Staudinger) 1259.
Benzochinoncarboxäthylphenylhydrazon (Willstätter, Veraguth) 1499.
Benzodihydrofurfuran (Guyot, Catel) 478.
Benzoesäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Ag-Salz, Einw. von CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1676. — Aminophenylester, Trichloracetylverb. (L. u. P. Spiegel) 1570. — Anhydrid, Einw. auf Acetal (Wohl, Roth) 625; Verhalten zu Wasserdampf (Müller) 41. — Ausscheidung beim Hund (Brugsch, Hirsch) 57. — Brom- u. Chlorphenylester (Autenrieth, Mühlinghaus) 241. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Chloranilid, Toluidid, Anisidid, Diphenylamid etc. (Butler) 106. — Chlorid, Einw. auf die Gruppierung N·C·N (Heller) 788; Einw. von NaOH bei Ggw. von Kohle (Freundlich) 442. — Dibromphenylester, Chlor- u. Bromnaphtholester (Autenrieth, Mühlinghaus) 957. — Diffusionskoeffizient (Eucken) 1768. — Ester, Verseifung (Kailan) 1323; mit Cellulose (Wichelhaus, Vieweg) 800. — Neutralisierung (Koritschoner) 1542. — Nitril, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478; Verb. mit $PtCl_4$ (Hofmann, Bugge) 1741. — Nitrierung (Orton) 879. — pharmazeutisch verwendete (Cormimbœuf, Grosman) 581. — u. Derivv., Absorptionsspektren (Hartley, Hedley) 1324. — u. Ester, Verb. mit $ZrCl_4$ (Rosenheim, Hertzmann) 1021. — Verbrennungswärme (Fries) 1510. — V. in Margarine (Bemelmans) 1592.
Benzofurazon (Hantzsch, Glower) 228.
Benzoin, Bldg. (Apitzsch) 1748.
Benzol, Best. im Leuchtgas (Morton) 509. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526; ultraviolette (Stark) 1288. — Konstit. (Barlow, Pope) 2; (Obermiller) 951; (Ensrud) 1169; (Vidal) 1787. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Reduktion mit Ni (Ipatiew) 1721. — spez. Wärme des Dampfes (Dalton) 1379. — Trennung von Toluol (Charitschkow) 1738. — Volumen gel. Stoffe (Lumsden) 1088. — u. Derivv., Fluorescenz (Webster) 525.
Benzolazoacetoxim (Wieland) 1680.
Benzolazoanthranol (Kaufler, Suchanek) 818.
Benzolazobenzoesäure und Methylester (Freundler) 469. 1574.
Benzolazobenzoylessigsäure, Ester (Wahl) 1493.
Benzolazokresol u. Benzoylverbindung, Absorptionsspektrum (Tuck) 1404. 1405.
Benzolazomesoanthramin (Kaufler, Suchanek) 818.
Benzolazonaphthol, Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Benzolazooxynaphthoesäure u. Acetylverbindung (Grandmougin) 46.
Benzolazophenetol, Absorptionsspektrum (Tuck) 1405.
Benzolazophenol und Benzoylverbindung Absorptionsspektrum (Tuck) 1405.
Benzolazophenylcyanamin (Pierron) 468.
Benzolazosalicylsäure, Reduktion mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 158.
Benzolazotoluylsäure (Freundler) 1574.
Benzolazotolylcyanamin (Pierron) 468.
Benzolderivate, siehe: *Verbindungen, aromatische.*
Benzolkern, Reaktionsfähigkeit, Valenzstärke der Konstituenten u. des C (Obermiller) 950.

Benzolkohlenwasserstoffe, siehe: *Kohlenwasserstoffe, aromatische.*
Benzolsulfosäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1789.
Benzonitriloxyd (Wieland) 1678.
Benzophenon, Bldg. (Schroeter) 1624. — Derivv. (Perkin, Robinson) 817. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — katalyt. Reduktion (Ipatiew) 1721. — Krystallisation (Alexejew) 876. — Oxim, Bldg. (Wieland) 1679. — Reduktion von Derivv. zu Tetraphenyläthylenderivv. (Willstätter, Goldmann) 44. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204.
Benzophloroglucintrimethyläther u. Leukoverbindung (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Benzopurpurin, Dissoziation u. Farbumschlag (Salm) 502.
Benzopyranol, Bldg. von Derivaten (Bülow, Desenniss) 50.
Benzoresorcin u. Methyl- u. Dimethyläther (König, v. Kostanecki) 263.
Benzosalin (Zernik) 368. 1065.
Benzoveratrol (König, v. Kostanecki) 264.
Benzoyl..., s. auch: *Benz ... u. Benzo ... u. die betr. Stammverb.*
Benzoylaceton, Derivate (Issoglio) 408. — Einw. auf Diamine (Thiele, Steimmig) 1138.
Benzoylaminobutencarbonsäure, Ester und Lactam (Borsche, Fels) 171.
Benzoylanthranilsäure (Meyer, H.) 1495.
Benzoylbenzhydroxamsäure, siehe: *Dibenzhydroxamsäure.*
Benzoylcampholsäure u. Derivv. (Haller, Weimann) 1126.
Benzoylcamphorylhydroxylamin (Johnsen) 1588.
Benzoylessigsäure, Ester, Azoverbb. (Lemoult) 1492. — Nitril (Moureu, Lazennec) 1402.
Benzoylglyoxylsäure, Ester (Wahl) 1085; Phenylhydrazon (Wahl) 1492.
Benzoylhydrazin, Trichloracetylverbindung (Spiegel, L. u. P.) 1570.
Benzoylnitrat, Anwendung zur Nitrierung (Francis) 104. — Rk. mit Aminen (Butler) 105.
Benzoylphenoxyheptylamin (v. Braun, Müller) 277.
Benzoylphenylhydrazin (Butler) 106. — Trichloracetylverb. (Spiegel) 1570.
Benzoyltriphenylmethan (Schmidlin) 255.
Benzpinakolin (Schmidlin) 255.
Benzpinakon (Schmidlin) 257.
Benzylacetessigsäure, Ester, Einw. v. NH_3 (Meyer, H.) 402.
Benzylacetoncarbonsäure (Bülow, Desenniss) 553.
Benzylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 875.
Benzyläthenyltetrachloramidin (Badische) 197*.
Benzyläthylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Benzyläthylpropylsiliciumalkohol (Kipping) 1192.
Benzyläthylpropylsilicyloxyd (Kipping) 1193.
Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure, Derivv. u. opt. Spaltung (Kipping) 1193.
Benzylalkohol, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — Bldg. (Ehrlich) 1346. — Na-Verb. (Higley) 1583.
Benzylamin, Pikrat (Moureu, Lazennec) 562. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237. 1492.
Benzylanilin, Einw. von Diphenyloxalat (Bischoff, Fröhlich) 156.
Benzylanisidin (Fröhlich, Wedekind) 1252.
Benzylcarbonsäureacetylaceton (Bülow, Deseniss) 553.
Benzylchlorpropanol (Riedel) 1607*.
Benzylcyanidcarbonsäure, Kondens. mit Aldehyden (Gyr) 1257.
Benzyldihydroberberin (Merck) 485*.
Benzyldiphenylendianilodihydrotriazol (Busch) 482.
Benzylglutaconsäure (Müller) 41.
Benzylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Benzylhexahydroanthracen (Godchot) 1423.
Benzylhydroxylaminotribromchinon (Hantzsch, Glower) 228.
Benzyliden ..., siehe: *Benzal ...*
Benzylmalonsäure, Ester, Einw. von NH_3 (Meyer, H.) 402.
Benzylmethylacetessigsäure, Ester, Einw. von NH_3 (Meyer, H.) 402.
Benzylmethylallylphenylammoniumjodid, Autoracemisierung (v. Halban) 954.
Benzylmethylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Benzyloctohydroanthranol (Godchot) 1423.
Benzyloxanilsäure, Phenylester (Bischoff, Fröhlich) 156.
Benzylpentachloranilin, Acetylverb. (Badische) 142*.
Benzylphenylanilinodihydrotriazol (Busch) 482.
Benzylphenylendanilodihydrotriazol (Busch) 482.
Benzylphloroglucintrimethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Benzylpropylketon u. Semicarbazon (Tiffeneau) 39. 1579.
Benzyltetrachloranilin, Acetyl- u. Benzoylverb. (Badische) 142*. 682*.
Benzyltetrachlornitroanilin, Acetylverb. (Badische) 197*.

Benzyltetrachlorphenylendiamin, Acetylverb. (Badische) 197*.
Benzyltrichloranilin u. Acetylverb. (Badische) 142*. 682*.
Berberin, Derivv. (Merck) 485*.
Berlinerblau, lösliches (Hofmann) 1571.
Bernardinia fluminensis (Peckolt) 647.
Bernstein..., s. auch: *Succin*...
Bernsteinöl, opt. Aktivität (Walden) 583.
Bernsteinsäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Affinitätskonstante (Veley) 408. — Anhydrid, Hydrierung (Eijkman) 1617. — Anw. als Urfiltersubstanz (Phelps, Hubbard) 1219. 1806. — Best. (Jörgensen) 1224. — Bldg. durch Milchsäureferment (Bertrand, Weisweiller) 1278; durch Spaltung von Novain (Kutscher) 403. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Einw. auf $K_2Cr_2O_7$ (Werner) 331. — Imid (de Mouilpied, Rule) 1206; Affinitätskonst. (Wood) 539; Benzylamin der Ag-Verb. (Tschugajew) 709. — Nitril, krit. Lösungstemp. mit W. (Timmermans) 1008. — Quelle bei der alkoh. Gärung (Kunz) 418.
Beryll (Ford) 1145. — kryst. (Guertler) 1518*.
Beryllium, Best. (Parsons, Barnes) 67. — Darst. mittels Aluminothermie (Kühne) 1474*. — fettsaure Salze (Glassmann) 707. — Trenn. von Al (Friedheim) 191.
Berylliumchlorid, Bandenspektren (Olmsted) 147.
Betain, Best. (Staněk) 1078. — Verwert. durch Wiederkäuer (Völtz) 650.
Betaine, Bldg. aus Estern (H. Meyer) 1266.
Betasulfopyrin 580. 1449.
Beton (Hanisch) 1080. — Veränderungen durch W. (Gary) 851.
Bewegung, Hervorrufung durch Licht (Alefeld) 387.
Bi..., siehe auch: *Di*...
Bicycloocten, Hydrobromid u. Dihydrobromid (Willstätter, Veraguth) 1188.
Bier, alkoholfreies (Deutsche Malzfabrik) 1515*; (Linzel, Bischoff) 1515*. — Best. von CO_2 (Reinke, Wiebold) 371; von Extrakt u. Alkohol (Stadlinger) 807. — Gehalt an A. nach Sterilisieren unter Druck (Bettges) 1858. — in Flaschen, Bakterien (Fuhrmann) 865. — Krankheiten durch Sarcina (Miškovský) 836. — saccharimetr. Analyse (Windisch) 1468. — Trennung der Mykoderma von Essigbakterien (Bergsten) 590. — weißes, Schleimkrankheit (Schönfeld) 1592.
Bierbrauerei, Anw. des Eintauchrefrakt. (Mohr) 1455. — Weich- u. Brauwasser (Seyffert) 1710.
Bierwürze, Best. des vergärbaren Zuckers mittels Saccharimeter (Schönfeld) 1455. — Dextringehalt u. spezif. Gew. (Windisch) 1462. — Extraktgehalt nach Ballings Formel (Schönfeld, Dehnicke) 1462. — Unters. mittels Eintauchrefrakt. (Mohr) 72.
Bilder (Neue photogr. Ges.) 488*. — siehe auch: *Photographie.*
Bilirubin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot, Landrieu) 1425. — V. in Frauenmilch (Van der Marck) 1064; in der Leber bei Echinococcus (Kaiserling) 575.
Bilsenkrautextrakt (Matthes, Rammstedt) 309.
Bindemittel (Weisz) 919*.
Bindung, cyclische, Einfl. auf die Reaktionsfähigkeit (Petrenko-Kritschenko) 714. 1787. — siehe auch: *Ringbindung* u. *Valenz.*
Binsenmark (Oshima) 828.
Bioglobin 1450.
Biologie des Rheins (Lauterborn) 1148; (Marsson) 1148. — u. Proteine (E. Fischer) 827.
Biologische Chemie, Kontaktwrkgg. (Bokorny) 831.
Biotit, Konstit. (Dalmer) 752.
Bis..., siehe auch: *Dis*...,
Bisacetessigesteroxalsäuredihydrazon (Bülow, Lobeck) 944.
Bisaminobenzoyldiäthylaminopropandiol (Farbwerke) 1365*.
Bisaminobenzoylpiperidopropandiol (Farbwerke) 1365*.
Bisazoxyessigsäure (Curtius, Darapsky etc.) 1027. — s. auch: *Tetrazindicarbonsäure.*
Bisazoxymethan (Curtius, Darapsky, Müller) 642. 1026.
Biscyclohexencyclohexanon u. Aminoguanidinverb. (Mannich) 564.
Bisdiazoessigsäure (Curtius, Darapsky etc.) 1028. — K-Salz, Einw. von KOH (Curtius, Darapsky etc.) 1026. — u. saures Hydrazinsalz (Curtius, Darapsky, etc.) 1271.
Bisdiazomethan (Curtius, Darapsky etc.) 642. 1026.
Bisdiphenylenäthylen (Hantzsch, Glower) 227.
Bisheptamethylenamin (v. Braun, Müller) 277.
Bisisodiazomethan, siehe: *Aminotriazol.*
Bismutum bisalicylicum u. bitannicum (Zernik) 1066.
Bisnitrobenzoyldiäthylaminopropandiol (Farbwerke) 1365*.
Bisnitrobenzoylpiperidopropandiol, HJ-Verb. (Farbwerke) 1364*.
Bisnitrobenzylessigsäure (Fichter, Boehringer) 119.

Bisnitrobenzylmalonsäure, Ester, Einw. von NaOH (Fichter, Boehringer) 119.
Bisoxynaphthenäthan (Betti, Mundici) 965.
Bispiperidiniumbromid (v. Braun) 351.
Bitterwasser, Einfl. auf Magen- u. Pankreassaftsekretion (Pewsner) 1345.
Biuretreaktion (Schiff) 954.
Bixa Orleana, Farbstoff (Marchlewski) 1260.
Blätter, Gehalt an MgO u. CaO (Seissl) 1441.
Blattgrün, siehe: *Chlorophyll.*
Blau, antikes (Le Chatelier) 1361.
Blaudium 580.
Blausäure, siehe: *Cyanwasserstoff.*
Blei, Abscheidung radioaktiver Substanzen (Elster, Geitel) 937. — Äschern mit Sn (Dechert) 1606*. — als Kathode (Tafel) 17. — colorimetrische Best. im W. (Egeling) 1600. — Dest. der Legierung mit Ag (Moissan, Watanabe) 702. — Elektrochemie (Abegg, Cumming) 528. — elektrolytische Best. (Vortmann) 1512; in Zinnlegier. (Westerkamp) 1807. — elektr. Darst. aus PbS (Betts, Valentine) 593. — elektrolytische Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — Legierungen mit Ag (Petrenko) 1311; mit Cu (Dannert) 316*; mit Pd (Ruer) 941; mit Te (Puschin) 1727; mit Sn, Bi u. Cd (Stoffel) 1810; mit Tl (Lewkonja) 941; mit Tl u. In (Kurnakow, Puschin) 1248. — Radioaktivität (Elster, Geitel) 1724. — Trennung von Sb (Jannasch, Heimann) 423.
Blei . . ., siehe auch: *Plumbi . . .*
Bleiacetat, Einw. von CO_2 in wss. Lsg. (Altmann) 680.
Bleiarsenat (Pickering) 1306.
Bleibromid, Doppelsalze mit Caesiumbromid (Foote) 937. — Leitfähigkeit u. Viscosität von geschmolzenem (Lorenz, Kalmus) 1659. 1660.
Bleicaesiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Bleicarbonat, basisches (Altmann) 680. — Dissoziationstemp. (Brill) 863. — Einw. von H_2O (Hawley) 319.
Bleichlauge, elektr. Darst. (Kother) 1520*.
Bleichlorid, Doppelsalze mit NH_4Cl (Foote, Levy) 937. — Elektrolyse v. geschmolz. mit KCl (Lorenz, Ruckstuhl) 887. — Leitfähigkeit u. Viscosität v. geschmolz. (Lorenz, Kalmus) 1659. 1660. — Lösungsaffinität (Brönsted) 202. — Verb. mit PbO (Berl, Austerweil) 1815.
Bleidichromat (Cox) 527.
Bleierze, Lsg. in Chloridschmelzen (Akkumulatorenfabr.) 314*.
Bleiglanz (Colomba) 581. — als eruptives Fumarolenprod. (Zambonini) 297. — Bldg. bei der Vesuveruption (Lacroix) 61. — Entschwefelung (Chaine) 852.
Bleihütten, Bldg. v. Flugstaub u. Ofenbruch (Doeltz, Graumann) 1862.
Bleijodid, Abkühlung (Heiduschka) 572.
Bleilithiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1482.
Bleinitrat, Isomorphie mit $Ba(NO_3)_2$ (Gaubert) 214.
Bleioxyd, Anwendung zur Darst. v. NaOH (Berl, Austerweil) 1815. — Verhalten bei höherer Temperatur (Doeltz, Graumann) 1891.
Bleiperoxyd, Leitfähigkeit (Bädeker) 1567. — Potentialdifferenz mit Cl-Lsgg. (Kahlenberg, Mc Daniel) 220. — siehe auch: *Plumbioxyd.*
Bleirubidiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Bleisäure, kolloidale (Bellucci, Parravano) 222. 528.
Bleisubacetat bei der Zuckeranalyse (Pellet) 510.
Bleisulfat, Ndd. (de Koninck) 1807.
Bleisulfid, Anwendung zur elektr. Pb-Darst. (Betts, Valentine) 593. — Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1151. — Verdampfungsgeschwindigkeit (Doeltz, Graumann) 1862.
Bleithiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1482.
Bleiverbindungen, Einw. von nascierendem H (Vitali) 1095.
Bleiweiß (Frölich) 857*; (Luckow) 1164*.
Blenal (Zernik) 1066.
Blut, anästhetische u. tödliche Dosis von $CHCl_3$ (Buckmaster, Gardner) 361. — Ausscheidung von Rhodan (de Souza) 1443. — Bindung von NaCl u. Zucker (Asher, Rosenfeld) 1059. — des Hundes. Aminosäuren des Oxyhämoglobins (Abderhalden, Baumann) 1542. — Diffusion von Salzen in Lsgg. von Nichtelektrolyten (Denis) 486. — Einfluß auf die Harnabsonderung (Asher) 181; von Blutdruckschwankungen (Erb jun.) 181. — Einw. der Chloroformnarkose (Perrucci) 905; von Wurmsamenöl (Brüning) 57. — Eiweiß (Abderhalden, Baumann etc.) 1550. — elektrometr. Messung der Rk. (Foà) 414. — Gehalt an Aminosäuren u. Eiweißkörpern (Howell) 486. — Gewinnung (Loeb) 1276. — Guajacreaktion (Schumm) 672. — Katalase (Vandevelde) 743. — katalytische Zers. von H_2O_2 (Filippi) 905. — Nachweis in Faeces (Schumm) 768. — oxydative Fermente (Ewald) 649. — Peroxydasetätigkeit (Kastle, Amoss) 905. — Reaktion u. Luftdruck (Aggazzotti) 125. — Van Deensche Rk. (Weehuizen) 1078. — Veränderung nach Blutverlusten etc. (Inagaki) 1505. — Verbrauch des Zuckers durch die Brustdrüse (Kaufmann, Magne)

284. — Zustand des Zuckers (Pflüger) 1341.
Blut..., siehe auch: *Häm*...
Blutalbumin, Peptone (Raper) 483.
Blutfarbstoff, siehe: *Hämoglobin*.
Blutkörperchen rote, Rk. mit Opsonin (Barratt) 1341; Stroma (Piettre, Vila) 284; Verhalten gegen Polypeptide (Abderhalden, Deetjen) 1552.
Blutserum (Farbwerke) 141*. — bei diabetischer Lipämie (Klemperer, Umber) 1068. — Eiweißgehalt u. Gefrierpunkt (Latkowski) 1442. — Enteiweißung (Michaelis, Rona) 356.
Blutungen, cholämische (Morawitz, Bierichs) 185. — Nachweis (Schumm) 378.
Boden, Best. von Fluor (Leiningen-Westerburg) 505; v. HNO_3 (Gutzeit) 302. — Cu-haltiger (Stutzer) 289. — Denitrifikation (Ampola, Sante de Grazia) 655. — der zweiten u. dritten Steppe (Alway) 654; (Alway, Gortner) 655. — des mittl. Bundsandsteins (Blanck) 288. — Mikroorganismen u. Ausnutzung der unl. Phosphate (Sante de Grazia, Cerza) 1214. 1451; des Kalis von Leucit (Sante de Grazia, Camiola) 1451. — mit Schwarzalkali (Cameron, Patten) 187. — sandiger, Veränderung durch Sterilisation (Koch, Lüken) 1279. — toniger, Schutzwrkg. von Kolloiden (Fickendey) 288. — Verteilung v. Carbonaten (Alway, Mc Dole) 1218. — vesuvianischer, Einw. v. CaF_2 (Ampola, Sante de Grazia) 496. — v. Franz.-Guinea (Hébert) 186. — von San-Thomé u. der Goldküste für die Kakaokultur (Hébert) 186. — V. von Azotobakter chroococcum (Christensen) 187. — Wassergehalt u. Haferentwickl. (Bünger) 748. — Wasserverbrauch u. -verdunstung (v. Seelhorst) 288. — Wrkg. verschiedener Phosphorsäure (Schneidewind, Beger etc.) 748.
Bodenanalyse, bakteriologische (Perotti) 1151. — Fäulniskraft (Löhnis, Parr) 585.
Bogen, siehe: *Lichtbogen*.
Bogenlampe mit F-Salzen u. Sr-Verbb. enth. Elektroden (Maschinenf. Bremer) 1471*.
Bogenspektren, App. zur Erzeugung (Gallenkamp) 1561.
Bohnen v. Birma, siehe: *Phaseolus*.
Bombe, calorimetrische, siehe: *Calorimeterbombe*.
Bor, Darst. mittels Aluminothermie (Kühne) 1474*. — Einw. auf Cr_2O_3 (Binet du Jassonneix) 394. 1778. — ferromagn. Verbb. mit Mn (Wedekind) 1566. — Verbb. mit Cr (Binet du Jassonneix) 612. 1778; mit Mo (Binet du Jassonneix) 1778.
Borneol (Ch. F. v. Heyden) 198*; (A. Hesse) 1470*. — Verb. mit Äthoxyphenylcitraconimid (Piutti) 1254.
Borneolcarbonsäure, s.: *Homocamphenylsäure*.
Borneolglucuronsäure, Na-Salze (Magnus-Levy) 552.
Bornit (Millosevich) 582.
Boronatrocalcit, verwandte Verb. (Van't Hoff) 1458.
Borovertin (Zernik) 1066.
Borsäure, Ausscheidung durch den Organismus (Wiley) 1701. — Best. in Milch (Shrewsbury) 766. — Curcumark. (Emich) 1071. — Gewinnung (Frank) 851. — Gleichgew. mit Amylalkohol u. W. (Abegg, Mueller) 447. — Salze, Erzeug. von Koagulation (Van Laer) 834. — V. im Wein Siziliens (Azzarello) 184.
Borsulfid, Darst. aus Manganborid (Hoffmann) 392.
Borultramarin (Hoffmann) 1816.
Borylapfelsäure, Salze (Grossmann) 461.
Botanik, mikrochem. Rkk. (Raciborski) 1595.
Branntwein, Analyse (Rocques) 1289. — aus Bataten (Saito) 1362. — Nachweis der Denaturierungsmittel (v. Buchka) 911. — Unters. (Koebner) 908.
Bratwürste, Geh. an Wasser (Lührig, Sartori) 1448.
Brauerei, siehe: *Bierbrauerei*.
Braugerste, Bonitierung (Prior) 768.
Braunkohlenbitumen, opt. Aktiv. (Walden) 583.
Braunkohlenteeröl, opt. Aktiv. (Walden) 583.
Brechung von Gasen (Scheel) 1480.
Brechweinstein, Drehungssteigerung u. Umkehrung (Grossmann) 461.
Brenner, Aufsatz zur Drei-, Vier- u. Fünfteiligkeit (Lendrich) 81. — aus Pt für Holzbrand (Grünebaum, Scheuer) 439*.
Brennerei, Anwend. des Eintauchrefraktometers (Frank-Kamenetzky) 1148; v. Hydrosulfiten (Descamps) 1292.
Brennstoffe, Berechnung des Heizwertes (Lenoble) 1150.
Brenzcatechin, Einw. v. CO_2 (Brunner) 1406. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Neutralisierung (Koritschoner) 1542. — Sulfurierung (Hantzsch) 1686.
Brenzcatechincarbon- u. -dicarbonsäure, siehe: *Phendiolmethyl- u. -dimethylsäure*.
Brenzcatechindiphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Brenzcatechinphthalein, u. Acetat (Meyer, Pfotenhauer) 1415. — Einw. v. Dibromresorcin u. Dibromresorcylsäure (Meyer, Pfotenhauer) 1416.
Brenzcatechinsulfosäure (Paul) 242. — K-Salz (Hantzsch) 1686.
Brenztraubenalkohol (Henry) 1814.

Brenztraubensäure, Anisidid (Borsche) 962.
Brenzweinsäure u. Anhydrid, Bldg. (Eijkman) 1617.
Brillantgrün, naphthochinonsulfosaures Salz (Sachs, Berthold) 1749. — Tautomerie (Sigdwick, Moore) 1332.
Brom, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Best. von Cl (Andrews) 1598. — Dampfdichte (Brill) 862. — Darst. in den Vereinigten Staaten (Pietrusky) 999. — Einw. von Cl (Lebeau) 867. — elektrolyt. Herst. aus Abwasser (Rinck) 1559*. — Leitfähigkeit der Gemische mit Ä. (Plotnikow) 454. — Trennung von Cl (Jannasch) 64; von Jod (Rupp, Horn) 65. — Volumen in CCl_4-Lsg. (Lumsden) 1088. — V. in menschl. Organen (Přibram) 179. — s. auch: *Halogen* ...
Bromacetal (Freundler, Ledru) 1180.
Bromacetophenon, Einw. auf Senföle und Thiourethane (v. Walther, Greifenhagen) 1501; auf Thioharnstoffe (v. Walther) 1500.
Bromacetophenoncarbonsäure u. Methylester (Gabriel) 554.
Bromacetyläpfelsäure, Dipropylester, opt. Aktivität (Walden) 583.
Bromacetyliden (Lawrie) 282.
Bromäpfelsäure (Johnsen) 1587.
Bromäthyl etc., siehe: *Äthylbromid etc.*
Bromallozimtsäuren, Brucinsalze (Erlenmeyer, Barkow etc.) 968.
Bromallylhippuramid (Diels, Beccard) 286.
Bromaminodiphenyl (Gelmo) 474.
Bromaminotrimethylbenzol, siehe: *Bromcumidin.*
Bromaminoxylol (Blanksma) 464.
Bromamylbenzol (Gleditsch) 463.
Bromamylpiperidin (v. Braun) 351.
Bromanilin, Bldg. (Blanksma) 464. — Indulinbldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1195.
Bromanilinodiphenylguanidin (Busch) 481.
Bromanisol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Bromanthrachinonazin (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Brombeersaft (Thamm, Segin) 984.
Brombenzol, Einw. von Cl u. Thallochlorid (Thomas) 714.
Brombenzoldiazothioacetat (Friedländer, Chwala) 1790.
Brombernsteinsäure, Ester, opt. Aktivität (Walden) 588. — u. Ester, Umwandlung in Asparaginsäure (E. Fischer, Raske) 1315.
Brombicyclooctan (Willstätter, Veraguth) 1188.
Brombuttersäure, Carvacryl-, Thymyl-, Naphthyl-, Guajacyl- u. Nitrophenyl-, Phenyl u. Kresylester (Bischoff) 92. 93. 94. 95.
Brombutylamin (v. Braun, Beschke) 276.
Brombutylbenzol, tert. (Kozak) 1787.
Brombutylpyridin u. Derivate (Löffler, Plöcker) 1430.
Bromcatechin, Tetra- u. Pentamethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 259. 260.
Bromchlorid (Lebeau) 9. 526.
Bromcitramalsäure (Johnsen) 1587.
Bromcumidin u. Acetylverb. (Orton, Coates) 1031.
Bromcyan, Darst. (Ewan) 591. — Einw. auf Hydroxylamin (Wieland, Bauer) 1683.
Bromcyandihydrocarvon (Lapworth) 569.
Bromcyclohexancarbonsäure (Perkin, Tattersall) 1408.
Bromdiazocumol, Einw. von Licht (Orton, Coates) 1032.
Bromdiazoxylol, Einw. von Licht (Orton, Coates) 1031.
Bromdimethylacetal (Freundler, Ledru) 1181.
Bromdimethylhexahydrobenzol (Crossley, Renouf) 239.
Bromdioxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1421.
Bromdioxystearinsäure (Grün) 538.
Bromdiphenyloxaminsäure (Gelmo) 474.
Bromelaterin (v. Hemmelmayr) 47. 966.
Bromessigsäure, Bromid, Giftwrkg. (Bogert) 1143. — Nitril, Verb. mit $AgNO_3$ (Scholl, Steinkopf) 458. — Phenylester (Lawrie) 233.
Bromfenchon (Semmler) 722.
Bromfettsäuren, Einw. von Na-Phenolat etc. auf Phenyl-, Kresyl- etc. -ester (Bischoff) 92.
Bromfumaraldehyd u. Tetraacetat (Harries, Krützfeld) 19.
Bromheptylamin u. Derivate (v. Braun, Beschke) 278.
Bromhexahydrotoluylsäure (Perkin, Tattersall) 566.
Bromhydrozimtsäure, akt. (Fischer, E.) 879. — opt. Spaltung (Fischer, E., Carl) 97.
Bromide, Trennung v. Chloriden (Andrews) 1597.
Bromindanthren (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Bromion, Beweglichkeit (Drucker) 1093.
Bromisoantipyrin u. Perbromid (Michaelis) 1048.
Bromisobuttersäure, Bromid, Einw. auf Malonester (Benary) 1249. — Carvacryl-, Thymyl-, Naphthyl-, Guajacyl- u. Nitrophenylester (Bischoff) 93. 94. 95. — Phenyl- u. Kresylester (Bischoff) 92. 93.
Bromisocapronsäure, optische Spaltung (Fischer, E., Carl) 97. — u. Ester (Fischer, E.) 879.
Bromisocapronylhexaglycylglycin (Fischer, E.) 1786.

Bromisocapronyloctaglycylglycin (Fischer, E.) 1786.
Bromisocapronyltriglycylleucyloctaglycylglycin (Fischer, E.) 1786.
Bromisocapronyltriglycylleucyltriglycylleucyloctaglycylglycin (Fischer, E.) 1786.
Bromisopseudoselenopyrin (Michaelis) 1050.
Bromisosafrol (Hoering) 1255.
Bromisovaleriansäure, Carvacryl-, Thymyl-, Naphthyl-, Guajacyl-, Phenyl- u. Kresylester (Bischoff) 92. 93. 94. 95.
Bromisovalerianylharnstoff (Saam) 1450.
Bromkodeid, Hydrolyse (Lees, Tutin) 352.
Bromkresol u. Acetylverb. (Zincke) 804.
Bromkresyläther (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Brommethintristriäthylphosphoniumbromid (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Brommethylaminomethylpentan (Kohn) 1334.
Brommethylenphthalid (Gabriel) 554.
Brommethylstyrol (Tiffeneau) 1201.
Bromnaphthol, Benzoesäureester (Autenrieth, Mühlinghaus) 957. — Äther (Autenrieth, Mühlinghaus) 241. 242.
Bromnitrobenzol, Krystallisationsgeschwindigkeit mit Chlornitrobenzol (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719.
Bromnitron, siehe: *Bromphenylphenylendianilodihydrotriazol.*
Bromönanthylsäure (v. Braun) 329.
Bromoform, elektrolyt. Darst. (Trechcinski) 13.
Bromphenetol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Bromphenol, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — Acetylverb. (Autenrieth, Mühlinghaus) 957.
Bromphenoxyäthylmalonsäure (Fischer, E., Blumenthal) 713.
Bromphenoxybuttersäure (Fischer, E., Blumenthal) 713.
Bromphenylacetessigsäure, Ester, Kohlenoxydspaltung (Dimroth, Eble) 106.
Bromphenylanilinophenyldihydrotriazol (Busch) 481.
Bromphenylbutyrophenon (Kohler) 560.
Bromphenylcyanamin (Pierron) 543.
Bromphenyldimethylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Bromphenylharnstoff (Pierron) 543.
Bromphenylhydrazin, Acetylverb. (Friedländer, Chwala) 1790.
Bromphenylhydrazinoessigsäure (Busch, Meussdörffer) 1037.
Bromphenylphenylendanilodihydrotriazol (Busch) 481.
Bromphenylthioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Brompikrotoximin (Angelico) 1043.
Brompropionaldehyd (Franke) 1400.
Brompropionsäure (Fischer, E., Raske) 120. — Carvacryl-, Thymyl-, Naphthyl-, Guajacyl-, Nitrophenyl, Phenyl- u. Kresylester (Bischoff) 92. 93. 94. 95. — u. Ester (Fischer, E.) 377.
Brompropionylalanin (Fischer, E., Raske) 900; (Fischer, E., Schulze) 1107; (Abderhalden, Koelker) 1548.
Brompropionylglycin (Fischer, E.) 377.
Brompropionylleucin (Fischer, E.) 1786.
Brompropylhippuramid (Diels, Beccard) 236.
Bromsäure, Mesohydrie (Oddo) 624.
Bromsantonin (Klein) 1134.
Bromstrychnin (Johnsen) 1588.
Bromtanninmethylenharnstoff (Lauch, Voswinkel) 855*.
Bromtoluol, Modifikationen (v. Ostromisslensky) 384.
Bromtrinitroxylol (Blanksma) 464.
Bromural (Saam) 1450.
Bromwasserstoff, Beweglichkeit des Anions (Drucker) 1093. — Bildungsgeschwindigkeit (Bodenstein, Lind) 8.
Bromxylenol (Orton, Coates) 1031.
Bromxylorcin (Luther) 547.
Bromzahl von äth. Ölen (Mossler) 1759.
Bromzimtaldehyd, Krystallisationsgeschwindigkeit mit Chlorzimtaldehyd (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719.
Bromzimtsäure (Erlenmeyer, Barkow etc.) 963. — Einw. von Br (Barrett, Lapworth) 1580.
Bronze, elektrolytische Analyse (Fribourg) 757; Fällung (Curry) 226. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Brookit (Lindsey) 659.
Brot, eiweißreiches (Lorenz) 918*. — mkr. Unters. (Collin) 1462.
Brucin, Benzoylisoserinsalz (Fischer, E., Jacobs) 1318. — Salze der Bromisocapron- u. Bromhydrozimtsäure (Fischer, E., Carl) 98.
Brucinoxyd u. Derivv. (Ornstein) 1269.
Brucit (Karpinsky) 1215.
Buccocampher, siehe: *Diosphenol.*
Büretten (Schloesser, Grimm) 422. — Ablesevorrichtung (Brendler) 917*. — Ablesung (Zeller) 921. — Anordnung (Pannertz) 818. — sich selbst füllende (Lane) 1657. — zur Gasanalyse (Pfeiffer) 663. — zum Abmessen von Harn (Guigues) 908.
Bunsenbrenner, siehe: *Brenner.*
Butan, Detonation von Gemischen mit O (Bone, Drugman) 328.
Butanaloldiäthoxyl, siehe: *Äthoxyacetaldol.*
Butandioldiphenyläther (v. Braun, Beschke) 328.
Butantetracarbonsäure, Ester (Kay, Perkin) 343.

Butantricarbonsäure (Semmler, Bartelt) 110. — u. Ester (Kay, Perkin) 343.
Butenylpyridin u. Derivv. (Löffler, Plökker) 1430.
Butter (Hoton) 579. — Analyse (Bellier) 184. — Best., der Reichert-Meißlschen Zahl (Vandam) 589; schnelle des W. (Gray) 1149; von Cocosöl (Hodgson) 1156; von Fett (Froehner) 376; von W. (Patrick) 186. — Ersatz (Mann) 1474*. — Geschmacksfehler durch Pergamentpapier (Burr) 1447. — Haltbarkeit durch H_2O_2 (Hesse) 129. — kritische Lösungstemp. in verd. A. (Vandam) 1810; (Crismer) 1811. — krystallograph. Beurteilung (Legros) 589. — Nachweis von Cocosfett (Lührig) 186; (Hanuš) 845; (Harris) 187; (v. Morgenstern, Wolbring) 995; u. Oleomargarine (Robin) 671. — Refraktion des Fettes (Dons) 1212. — Silberzahl (Svoboda) 846. — Temperaturkorrektur für refraktometr. Best. (Richmond) 1069. — Wiederherst. in Bestandteile zerlegter (Dubuisson) 918*.
Buttersäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Cholesterin- und Phytosterinester (Jaeger) 14. — Diffusionskoeffizient (Eucken) 1768. — Ester, Schmelzp. (Guttmann) 1664. — kritische Lösungstemperatur mit W. (Timmermans) 1008. — molekulare Siedepunktserhöhung (Beckmann) 22. — Nitril, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — volumetr. Best. (Duchemin, Criquebeuf) 1601.
Buttersäuregärung (Grassberger, Schattenfroh) 492. — im Zieger (Freudenreich, Jensen) 363.
Buttersäurelacton, siehe: *Butyrolacton.*
Butyl . . ., siehe auch: *Butyr* . . .
Butyläthylen (Bagard) 1782.
Butylalkohol, Arsenigsäureester (Auger) 400. — kritische Lösungstemperatur mit W. (Timmermans) 1008. — opt.-akt., Darst. u. Derivate (Meth) 942.
Butylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Butylbenzol, tertiäres (Kozak) 1787.
Butylbromid (Malengreau) 1399.
Butylcarbinol, tertiärer (Samec) 1315.
Butylendiamin u. Derivate (Demjanow) 628.
Butylennitrosit (Demjanow) 628.
Butylenphenylacetylen (Brachin) 562.
Butylglycerinäthyläther, siehe: *Äthoxybutylglykol.*
Butylisobutylcarbinol u. Acetat (Malengreau) 1398.
Butylmethylbenzylphenylammoniumderivate (Fröhlich, Wedekind) 1789.
Butylpiperidin u. Derivv. (Löffler, Plöcker) 1431.
Butylpyridin u. Derivv. (Löffler, Plöcker) 1430.
Butylquecksilberjodid (Tafel) 18.
Butyltoluol, tertiäres (Kozak) 1787.
Butyraldehyd (Demjanow) 628. — Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18.
Butyrchloral, Äthyläther, Acetamid- und Benzamidverb. (Freundler) 152. 1568.
Butyrolacton (Henry) 708. — Bldg. (Eijkman) 1617.
Butyrometer „Zeus" (Köhler) 1156.
Butyrophenon, Einw. von Jodessigester u. Mg (Schroeter) 1627.
Butyrylaceton, Überführung in Dilactone (Fittig) 1618.
Butyrylnitrat (Francis) 105.

C . . . ., siehe auch *K* . . . . *u.* *Z* . . . .
Cadmium (Konowalow) 43. — elektrolyt. Best. (Foerster) 68; Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — Fällung mit Guanidincarbonat (Grossmann, Schück) 153. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093. — Legierungen mit Sn, Pb u. Bi (Stoffel) 1810. — Trennung von Bi, Sb u. Sn (Jannasch, Heimann) 423. — ultraviolette Duplets (Stark, Kinoshita) 219. — Verbb. mit Na (Dawson) 326; (Kurnakow, Kusnezow) 869.
Cadmiumamalgam, Energieänderung beim Verdünnen (Richards, Forbes) 1774.
Cadmiumjodid, acetanhydrid- u. acetonhaltige Doppelsalze (Cambi) 1531. — Leitfähigkeit der Dämpfe (Schmidt, Hechler) 1479.
Cadmiumoxyd, Leitfähigkeit (Bädeker) 1567. — Verh. bei höh. Temp. (Doeltz, Graumann) 1395.
Cadmiumsulfat, Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610.
Cadmiumsulfid, Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1151.
Caesium, Dichte (Richards, Brink) 1016. — Wrkg. auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146.
Caesiumbromid, Doppelsalze mit Bleibromid (Foote) 937.
Caesiumkupfertetrasulfid (Biltz, Herms) 1094.
Caesiummercuride (Kurnakow, Shukowski) 1178.
Caesiumoxyd (Rengade) 10.
Caesiumpermanganat (Patterson) 450.
Caesiumsilberthiosulfat, NH_3-haltiges (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Caesiumtetrathionat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Caesiumthiosulfat u. Doppelsalze (J. Meyer, Eggeling) 1483.

Calcium, Anwend. zur Absorption v. Gasen u. Erzeug. hoher Vakua (Soddy) 790. — Einw. auf Zucker (Neuberg, Marx) 1321. 1403. — Entladung negativer Elektriz. an heißem (Horton) 1722. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1098. — metall. beim Unterricht (Müller, F. C. G.) 1613. — Nachweis mittels Jodaten (Benedict) 67. — spezif. Wärme (Bernini) 1307. — Trennung von Ba u. Sr (Caron, Raquet) 507. — Wrkg. auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146. — u. Blutgerinnung (Loeb) 1276.
Calcium ...., s. auch: *Kalk* ....
Calciumaluminiumsilicat $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Weyberg) 1808.
Calciumammoniumsulfat (D'Ans) 611.
Calciumarsenat (Pickering) 1306.
Calciumborate, krystallisierte u. Hydrate (Meyerhoffer, Van't Hoff) 935.
Calciumcarbid, Analyse (Rothe, Hinrichsen) 992. — Anwend. zur Darst. von Argon (Fischer, F.) 1240. — Bldg. (Hutton, Petavel) 1814. — Einw. von N (Bredig) 1095.
Calciumcarbonat, Dissoziationstemp. (Brill) 868. — Doppelsalz mit K_2CO_3 (Bütschli) 1138. — Einw. von C u. N (Kühling) 611.
Calciumchlorid, Erstarr. mit CaF_2 (Plato) 1096. — Lösungsvermögen f. CaO (Arndt) 696. — mit $6\,H_2O$ (Coblentz) 604. — molekulare Verbb. (Menschutkin) 329.
Calciumchloridrohr siehe: *Trockenrohr*..
Calciumchromat (Caron, Raquet) 508.
Calciumcyanamid, Bldg. (Foerster, Jacoby) 1384. — Zers. durch Bakterien (Perotti) 907. — s. auch: *Kalkstickstoff*.
Calciumdoppelsilicate, Einw. von Alkalichloridlsgg. (Campbell) 218.
Calciumfluorid, Bandenspektrum (Rösch) 396. — Einw. auf vesuvian. Boden (Ampola, Sante de Grazia) 496. — Erstarr. mit $CaCl_2$ (Plato) 1096.
Calciumhaloide, Bandenspektren (Olmsted) 146.
Calciumhydrosulfit, Anw. in der Brennerei (Descamps) 1292.
Calciumhydrür (Fraenkel) 1011.
Calciummagnesiumorthosilicate (Hermann) 912.
Calciumnatriumcarbonat (Wegscheider) 1015.
Calciumoxyd, siehe: *Kalk*.
Calciumpermanganat (Patterson) 451.
Calciumphosphat (Bassett) 1241. — Assim. durch Tiere (Köhler, Honcamp) 906. — citratlösliches, Darst. gleichzeitig mit Cl (Clemm) 487*. — primäres, Veränd. durch Druck (Spring) 1383.
Calciumsalze, aktivierende Wirkung auf Pankreassaft (Delezenne) 979. 1059.
Calciumsuboxyd (Guntz) 1613.
Calciumsulfat, Bildungswärme der Hydrate (de Forcrand) 448. — Einw. von $AlCl_3$ auf die Hydratationsgeschwindigkeit (Rohland) 147. — Löslichkeit in H_3PO_4 (Taber) 324.
Calciumverbindungen, entgiftende Wrkg. gegenüber NaCl (Loeb) 138. — manganhaltige, Phosphorescenz (Bruninghaus) 1722.
Calorimeter (Jakob) 2. — registrierendes für Explosionen (Hopkinson) 1754.
Calorimeterbombe, Explosion (Pleyer) 842. — Zündeinrichtung (Durig) 1752.
Calorimetrie, Anw. der Bombe (Fries) 1510.
Camphan u. Derivv., Nomenklatur (Kondakow) 164. 165.
Camphen, Anlagerung von CH_3OH (Reychler) 1125.
Campher, Darst. aus Borneol (Boehringer) 198*; mittels HNO_3 (Boehringer) 1294*. — Ersatz (Badische) 142*. 681*. 682*; (Claessen) 143*. — Fabrikation (Hempel) 858; (Hesse, A.) 853. — Best. (Arnost) 70. — in Algier (Battandier) 1272. — Verbrennungswärme (Fries) 1510.
Campherbäume in Algier (Battandier) 1272.
Campherolglucuronsäure u. Strychninsalz (Magnus-Levy) 552.
Camphersäure, Ag-Salz, Einw. von CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1675. — Anhydrid, Hydrierung (Eijkman) 1616. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Imid, Metallverbb. (Ley, Werner) 885.
Camphersulfinsäure u. Derivv. (Smiles, Hilditch) 1495.
Camphersulfosäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1789.
Camphocarbonsäure, Einw. von Limonen auf die Spaltung (Bredig) 1305.
Camphoformylessigsäure u. Derivv. (Weimann) 1496.
Camphoformylpropionsäure u. Derivate (Weimann) 1496.
Campholid (Eijkman) 1616.
Camphoryldianisyl- und -diphenetylsulfonium (Smiles, Hilditch) 1495.
Camphoryldisulfon (Smiles, Hilditch) 1495.
Camphorylhydroxylamin u. Ester (Johnsen) 1587.
Camphorylsulfoniumbasen (Smiles, Hilditch) 1495.
Camphylamin (Tschugajew) 709. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Camptovogesit (Loewinson-Lessing) 1147.
Canariöl (Wedemeyer) 743.
Canfieldit (Canfield) 840.
Cannabinol (Czerkis) 1274.
Canthariden, Unters. (Self, Greenish) 1227.
Capillarität u. Tropfengröße (Kohlrausch) 1009.

Capillarschicht, gekrümmte (Bakker) 1771.
Caprinsäure, Cholesterinester (Jaeger) 14; (Lehmann) 339. — Methylester (Haller, Youssoufian) 421.
Capronophenon u. Semicarbazon (Schroeter) 1628.
Capronsäure, Ausfällung des Cu aus dem Cu-Salz durch Pb (Sammis) 208. — Cholesterinester (Jaeger) 14. — Methylester (Haller, Youssoufian) 421.
Caproylessigsäure, Nitril (Moureu, Lazennec) 1402.
Caproylmalonsäure, Ester, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478.
Caprylsäure, Cholesterinester (Jaeger) 14. — Methylester (Haller, Youssoufian) 421.
Carbamid, siehe: *Harnstoff.*
Carbaminsäure, Bldg. von Salzen bei tiefer Temp. (Peters) 1314. — Derivv. (Schmidt) 1676. — Hydrazid, Trichloracetylverb. (Spiegel, L. u. P.) 1570.
Carbaminyldimethylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Carbaminylmethylphenylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 970.
Carbanilinomethylfurfuraldoxim (Fromherz, Meigen) 782.
Carbapatit (Tschirwinski) 1753.
Carbazol, Derivv. (Borsche, Feise) 822.
Carbazolcarbonsäure und Ester (Borsche, Feise) 823.
Carbid, siehe: *Calciumcarbid.*
Carbimide, optisch-aktive (Pickard, Littlebury) 1330.
Carbinole, Ersatz von OH durch CH_2CO_2H (Fosse) 478.
Carbithiosäuren (Houben, Pohl) 1489. 1786.
Carbonate, siehe: *Kohlensäure, Salze.*
Carbonsäuren, siehe: *Säuren.*
Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, Bildungswärme (Muller) 27.
Carborundum, Bldg. (Hutton, Petavel) 1814. — Reflexion (Coblentz) 1238.
Carboxäthyldiäthylbarbitursäure (Traube) 596*.
Carboxäthyloxyazobenzol (Willstätter, Veraguth) 1499.
Carboxalkyldialkylbarbitursäuren, Darst. von Körpern der Zus. (Traube) 596*.
Carboxyl, Hydrierung (Eijkman) 1616.
Carboxyphenylazoxybenzaldehyd u. Phenylhydrazon (Bamberger) 558.
Carboxyphenylazoxybenzylalkohol (Bamberger) 558.
Carboxyphenylglyceryltropein, Lacton (Jowett, Pyman) 1137.
Carboxyphenylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Carburieröle, Wertbest. (Spiegel) 849.
Carbylamine, siehe: *Isonitrile.*
Carmin, Anw. zur Färbung v. Glykogen u. Kernen (Best) 179.
Carnallit, färbende Subst. im roten (Ruff) 1752.
Carnitin, Derivv. (Krimberg) 648.
Carnosin (Gulewitsch) 1342. — Identität mit Ignotin (Gulewitsch) 413; (Kutscher) 649. — Spaltung in Histidin (Gulewitsch) 829.
Carpinus Betulus, Blätter (Alpers) 573.
Carvacrol, Einw. der Na-Verb. auf die Bromfettsäureester (Bischoff) 93. — Mischbarkeit der alkal. Lsg. mit wasserunl. Verbb. (Scheuble) 1032.
Carvacroxybuttersäure, Carvacrylester (Bischoff) 93.
Carvacroxyisobuttersäure, Carvacrylester (Bischoff) 93.
Carvacroxyisovaleriansäure, Carvacrylester (Bischoff) 93.
Carvacroxypropionsäure, Carvacrylester (Bischoff) 93.
Carven, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Suspension in verd. Alkalien (Whitney, Straw) 1793.
Carvenon (Wallach) 888; (Wallach, Boedecker) 891.
Carvestren (Perkin, Tattersall) 566. 1408.
Carvestrendihydrobromid (Perkin, Tattersall) 1409.
Carvomenthoncarbonsäure (Lapworth) 569.
Carvon, Suspension in verd. Alkalien (Whitney, Straw) 1793.
Carvotanaceton (Lapworth) 569.
Casein, Aussalzbarkeit durch NaCl (Schmidt-Nielsen) 1543. — Best. im Käse (Trillat, Sauton) 589. — Einw. von Ozon (Harries, Langheld) 1544; v. Trypsin (Robertson) 901. — pept. Verdauung (Long) 1278. — Vergärung (Rodella) 416. — u. Trypsin (Hedin) 830.
Caseinokyrin u. Sulfat (Siegfried) 900.
Caseoplastein (Rosenfeld) 1271.
Cassiarinde, Gehalt an Calciumoxalat (Hendrick) 746.
Cassieblütenöl (Schimmel & Co.) 1413.
Catechin (v. Kostanecki, Lampe) 259. — Aufspaltung des O-haltigen Rings (v. Kostanecki, Lampe) 966.
Catechingerbstoffe, Best. (Jean, Frabot) 849; in Sumach (Nierenstein, Webster) 1601.
Catechinpentamethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 259.
Catechintetramethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 261. — Redukt. (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Catechon, Tri- u. Tetramethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Cellobiose, u. Octacetat (v. Hardt-Stremayr) 1571. — u. Acetylverbb. (v. Hardt-Stremayr) 1570.

Celluloid, Best. v. Campher (Arnost) 70. — plastisches (Cave-Browne-Cave) 917*.
Celluloidähnliche Massen, siehe: *Massen.*
Cellulose, Best. der Rohfaser (Matthes, Rohdich) 375; (Ludwig) 670. — Derivate mit Sulfinsäuren (Knoll & Co.) 778*. — des Holzes (Fromherz) 645. — Einw. v. Agenzien (Grandmougin) 946. — Ester (Berl, Smith) 1108; mit HNO_3 u. Benzoesäure (Wichelhaus, Vieweg) 800. — Fabrikation (Klein) 1557. — Fäden aus Nitrocelluloselsgg. (Soc. an. Lumière) 859*. — Nitrierung (Ssaposhnikow) 946. 1185. — Reduktionsvermögen (Schwalbe) 1490. — Verb. mit Formaldehyd (Blumer) 383*. — Verbrennungswärme (Fries) 1510.
Celluloseacetate, siehe: *Acetylcellulose.*
Cellulosenitroacetat (Lederer) 434*.
Celluloseperoxyd (Cross, Bevan) 1587.
Celsian (Strandmark) 1216.
Cephaelin, Bez. zu Elektrolyten (Koch) 1665. — N-haltige Spaltprodd. (Cousin) 1276.
Cer, Rolle im Auerstrumpf (Killing) 854.
Cerdithionat (Morgan, Cahen) 1790.
Cerebrospinalflüssigkeit (Frenkel-Heiden) 357.
Cererden, siehe: *Erden, seltene.*
Ceresin, Best. v. Paraffin (Marcusson, Schlüter) 1356. — Molekulargew. (Normann) 1208.
Cerhydroxyde (Wyroubow, Verneuil) 216.
Ceriammoniumnitrat (Barbieri) 1529.
Cerinitrat (Haitinger, v. Lang) 1019. — Ammoniumdoppelsalz (Wyroubow) 791.
Cerisalze, katalyt. Wrkg. (Barbieri, Volpino) 1529.
Ceriverbindungen, Bldg. aus Ceroverbb. (Barbieri) 1529.
Cernitrit (Morgan, Cahen) 1790.
Cerocerioxyd (Wyroubow, Verneuil) 216.
Cerohydroxyd, Oxydation (Barbieri) 1529.
Ceroverbindungen, Oxydation (Barbieri) 1529.
Ceroxyde (Wyroubow, Verneuil) 216.
Cerperchlorat (Morgan, Cahen) 1790.
Cerperoxyd (Wyroubow, Verneuil) 217.
Cerprotoxyd (Wyroubow, Verneuil) 216.
Cersalze, organische (Morgan, Cahen) 1789.
Cersesquioxyd (Wyroubow, Verneuil) 217; (Burger) 1614.
Cerussit (Colomba) 582.
Cervicornin (Zopf) 1425.
Cetrarsäure (Simon) 88.
Cetylmalonsäure, Methylester, Einw. von NH_3 (Meyer, H.) 402.
Chalkopyrit (Colomba) 581; (Millosevich) 582; (Beckenkamp) 1145.
Chelaffinum muriaticum 580.
Chemie, Grundbegriffe u. Grundgesetze in antiatomistischer Darst. (Riedel) 608. — angewandte (Lunge) 1760.
Chemiluminescenz (Wedekind) 242.
Chemische Energie (Westman) 1477.
Chemische Reaktion, siehe: *Reaktionen.*
Chilesalpeter, siehe: *Natriumnitrat.*
Chinaalkaloide (Rabe) 173.
Chinacetophenonmethyläther, Einw. von Furol (Courant, v. Kostanecki) 265.
Chinaldin, aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1191. — Verb. mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260.
Chinaldinsäure, Einw. von Thionylchlorid u. Nitrat (Meyer, H., Turnau) 1588.
Chinarinde, Best. (Florence) 130.
Chinasäure, Derivate (Knöpfer) 1325. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 26. — Verhalten zu Kolloiden (Traube, Wolffenstein) 1472*.
Chinazolincarbonsäuren (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Chinazoline (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Chindolin, Jodalkylate u. Perjodide (Fichter, Boehringer) 119.
Chinidin, Dibenzoyldiaminopropionsalz (Fischer, E., Jacobs) 1318.
Chinin, Best. (Florence) 130; (Christensen) 1464. — Bromhydrozimtsäuresalz (Fischer, E., Carl) 98. — Dibenzoyldiaminopropionsalz (Fischer, E., Jacobs) 1319. — Formiate (Lacroix) 352. — Herapathitrk. (Madsen) 673. — Isobutyldicyanglutaconimidverb. (Zublena) 488.
Chinoide (Willstätter, Goldmann) 449; (Willstätter, Parnas) 1496; (Willstätter, Veraguth) 1498. — meta- (Hantzsch) 880.
Chinolin, HCl-Salz, Einw. auf Alkohole (Van Hove) 285. — Nitrierung (Kaufmann, Decker) 50. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Skraupsche Synthese (Blaise, Maire) 974. — Synthese von Derivv. (Simon) 978. — Umwandlung in Methylketol (Padoa, Carughi) 899. — Verb. mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260; mit Diphenylketen (Staudinger) 1259. — Verbb. mit C_6H_5MgBr (Oddo) 1548. — Volumen gel. Stoffe (Lumsden) 1088.
Chinolincarbonsäuren, Isolierung (Meyer, H., Turnau) 1589.
Chinolinchinon, Einw. von NH_3 (Fühner) 674.
Chinolindicarbonsäure (Hepner) 638.
Chinolinfarbstoffe, blaue, basische (Farbwerke) 779*.
Chinon, siehe: *Benzochinon.*
Chinone, Rkk. mit Aminosäuren u. Proteinen (Raciborski) 1595. — Reduktion mit Na-Hydrosulfit (Grandmougin) 46.
Chinonimidfarbstoffe, Bldg. durch oxyda-

tive u. Halogen-Schmelze (Ostrogovich, Silbermann) 1194.
Chinonphenylhydrazone, Umwandlung in Oxyazoverbb.(Willstätter, Veraguth) 1498.
Chinonpinylsemicarbazon (Leach) 1042.
Chirosotor 580.
Chlor, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — App. zur jodometrischen Best. (Dobrosserdow) 1219. — At.-Gew. (Berthelot) 606. 787; (Guye, Campbell) 690. — Best. im Harn (Repiton) 1640; in Br (Andrews) 1598; im Trinkwasser (Shutt, Charlton) 872. — Darst. (Fraenkel) 1012; gleichzeitig mit citratlösl. Phosphat (Clemm) 437*. — Einw. auf Br (Lebeau) 867; auf Pt (Haber, Maitland) 821. — Einw. von F (Lebeau) 526. — elektrolyt. (Ferchland) 822. — Gleichgewicht im Deaconprozeß (Lewis) 78. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093. — Trennung von Br (Jannasch) 64; von Jod (Rupp, Horn) 65.
Chlor . . ., s. auch: *Halogen* . . . .
Chloracetal (Freundler) 1180.
Chloracetessigsäure, Ester (Picha, Doht etc.) 944.
Chloracetylalanin u. Ester (Fischer, E., Schulze) 1107.
Chloracetyldichlorbenzol (Kunckell) 1742.
Chloräpfelsäure (Johnsen) 1587.
Chloräthanol, Nitrobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Chloräthenylamidoxim (Steinkopf, Bohrmann) 1734.
Chloräthylketone (Blaise, Maire) 1488. — acyclische (Blaise, Maire) 974.
Chloral, Nachweis mittels fetter Öle (Covelli) 1461.
Chloraldiäthylmalonamid (Burrows, Keane) 1270.
Chloralhydrat, Einw. von NaOH (Weston, Ellis) 1671. — Wrkg. auf das Herz (Carlson) 491.
Chloralsulfhydrat (Johnsen) 1588.
Chlorameisensäure, Ester, Einwrkg. auf phenyldithiocarbaminsaures NH_4 (Andreasch) 970.
Chloraminophenylthioglykolsäureanhydrid (Friedländer, Chwala) 1792.
Chloraminopropionsäure, Hydrochlorid des Esters (Fischer, E., Jacobs) 1318.
Chloraminotoluol (Ullmann, Panchaud) 173.
Chloramylbenzol (Gleditsch) 463.
Chloranilin, Acetylverb., Nitrierung (Orton) 879. — Benzoylverb. (Butler) 106. — Bldg. (Blanksma) 463. — Indulinbldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1195. — Motoisomerie (Knoevenagel) 802.
Chloranilsäure (Jackson, Mc Laurin) 808.
Chloranthrachinonazin (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Chloranthranilsäure u. Derivv. (Freundler) 471.
Chlorbenzaldehyd, Oxim, Lichtwrkg. (Ciusa) 548.
Chlorbenzoesäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Chloroanilid (Montagne) 474.
Chlorbenzol, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478.
Chlorbenzolazobenzoesäure (Freundler) 471.
Chlorbrombenzol, Gemisch mit Dichlor- und Dibrombenzol, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235.
Chlorbrompropanol (Riedel) 1607*.
Chlorbutylamin, Benzoylverb. (v. Braun, Beschke) 276.
Chlorbutylphenyläther (v. Braun, Beschke) 828.
Chlorbutylpiperidin (Gabriel, Colman) 827.
Chlorcalcium, siehe: *Calciumchlorid.*
Chlorchelidonsäure, Ester (Feist) 49.
Chlorchinolin (Ellinger, Flamand) 348.
Chlorchinolincarbonsäure (Ellinger, Flamand) 348; (Meyer, H.) 1266.
Chlorcitramalsäure (Johnsen) 1587.
Chlorcrotonaldehyd (Freundler) 1180.
Chlorcyanstilbencarbonsäure (Gyr) 1258.
Chlorcyclohexan (Sabatier, Mailhe) 1695.
Chlordiäthoxypropionsäure (Wohl, Schweitzer) 582.
Chlordibromtriketopentan (Henle) 958.
Chlordimethoxypropionsäure u. Derivate (Wohl, Schweitzer) 582.
Chlordinitrobenzol, Wachstumsgeschwindigkeit von Krystallen (Andrejew) 1167.
Chlordiphensäure (Schmidt, Schall) 166.
Chlordiphenyloxaminsäure (Gelmo) 473.
Chloressigsäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Einw. auf Hydrazine (Busch, Meussdörffer) 1035. — u. Na-Salz, Ersatz des Cl durch OH (Senter) 1784.
Chlorheptylamin u. Derivate (v. Braun, Beschke) 278.
Chlorhexylphenyläther (v. Braun, Müller) 277.
Chlorhydrine (Riedel) 1607*.
Chloride, Trennung von Bromiden (Andrews) 1597. — s. auch: *Säurechloride.*
Chlorindanthren (Scholl, Berblinger) 730.
Chlorisobutyraldehyd (Henry) 1102.
Chlorjodacetophenon u. Dichlorid (Caldwell, Werner) 1198.
Chlorjodanilin, Acetylverb. u. Dichlorid (Caldwell, Werner) 1198.
Chlorjodbenzoesäure (Caldwell, Werner) 1198.
Chlorjodbenzol (Thomas) 714.
Chlorjodtoluol (Caldwell, Werner) 1198.
Chlorkalk (Schwarz) 696. — Industrie (Reusch) 1160. — Zersetzlichkeit von Lsgg. (Koehler) 527.

Chlorketodimethyltetrahydrobenzol (Crossley, Renouf) 1038.
Chlorkresol, Äthyläther (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Chlormenthanol (Wallach) 162.
Chlormethintriäthylphosphoniumchlorid (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Chlormethoxybenzoesäure (Ullmann, Panchaud) 173.
Chlormethoxytoluol (Ullmann, Panchaud) 173.
Chlormethyl, siehe: *Methylchlorid.*
Chlormethylacrylsäure (Auwers) 1581.
Chlormethylanisyl- u. benzyläthanol, siehe: *Anisyl- u. Benzylchlorpropanol.*
Chlormethylchinolin (Plancher, Ponti) 1136.
Chlormethylcinchoninsäure, Chlorid und Methylester (Meyer, H.) 1265.
Chlormethyloxyphenylindazol (Freundler) 1574.
Chlormethylphenyläthanol, siehe: *Phenylchlorpropanol.*
Chlormethylstyrol (Tiffeneau) 1201.
Chlornaphthol, Benzoat (Autenrieth, Mühlinghaus) 957.
Chlornaphthyldiphenylaminoguanidin (Busch) 482.
Chlornitrobenzoesäure, Methylester (Freundler) 1574.
Chlornitrobenzol, Gleichgew. mit Anilin (Kremann) 1258. — Krystallisationsgeschwindigkeit mit Bromnitrobenzol (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719.
Chlornitrotoluol (Ullmann, Panchaud) 173.
Chloroctan (Ahrens) 1100.
Chloroform, anästhes. u. tödliche Dosis im Blut (Buckmaster, Gardner) 361. — Einw. auf Alkaloidsalze (Simmer) 327; auf Methylen- u. Methenylgruppen (Kötz, Zörnig) 228; von Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1247. — elektrolyt. Darst. (Trechcinski) 13. — Konservierung und Veränderung (Breteau, Woog) 747. — spez. Wärme d. Dampfes (Dalton) 1379. — Viscosität (Beck, Ebbinghaus) 1235. — Volumen gelöster Stoffe u. der Lsg. in Toluol (Lumsden) 1088. — Wrkg. der Narkose auf Blut (Perrucci) 905. — Zerfall in pflanzlichen Ölen (Popow) 848. — zur Narkose (Harst) 368.
Chloroformanästhesie, Vergleich mit Ätheranästhesie (Nicloux) 838.
Chlorokodid, Reduktion (Knorr, Hörlein) 741. — Umwandlung in Pseudokodein (Knorr, Hörlein) 852.
Chloronitrodipyridindiamminkobaltnitrat (Werner) 1114.
Chlorophäasäure (Zopf) 1425.
Chlorophan (Urbain, Scal) 687; (Becquerel) 1176. — Phosphorescenz (Urbain) 389.
Chlorophyll (Willstätter) 267. 273. 276; (Marchlewski) 1261. — Adsorptionsanalyse (Marchlewski) 673. — Trennung von Derivv. (Willstätter, Mieg) 267. — Verwandtschaft mit Blutfarbstoff (Marchlewski) 1044.
Chlorophyllan, Spektrum (Tswett) 1631.
Chlorophyllin (Willstätter) 274. — Spektrum (Tswett) 1631.
Chlororhodanatodiäthylendiamminkobaltsalze (Werner) 1113.
Chloroximinoäthenylamidoxim (Steinkopf, Bohrmann) 1735.
Chloroximinoessigsäure, Ester (Wieland) 1679.
Chloroxyanilinochinolin (Fühner) 673.
Chloroxychinolin (Fühner) 673.
Chloroxychinolylphenylamin, siehe: *Chloroxyanilinochinolin.*
Chloroxydiketopenten, siehe: *Chlortriketopentamethylen.*
Chloroxyindazylbenzoesäure (Freundler) 1575.
Chloroxynaphthacenchinon u. Acetylverb. (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Chloroxyphenylindazol (Freundler) 470.
Chloroxypropionacetal (Wohl, Schweitzer) 531.
Chloroxytoluol (Ullmann, Panchaud) 173.
Chlorpentabromaceton (Henle) 720.
Chlorphenanthrenchinon u. Oxim (Schmidt, Schall) 166.
Chlorphenetol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Chlorphenol, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1573. — Modifikationen (v. Ostromisslensky) 334.
Chlorphenolsulfosäure, K-Salz (Johnsen) 1588.
Chlorphenylaminonaphtholdisulfosäure (Farbenfabriken) 1654*.
Chlorphenylhydrazin, Einw. von Chloressigsäuren (Busch, Meussdörffer) 1037.
Chlorphenylmethylchinolin (Meyer, H.) 349.
Chlorphenyloxamsäure u. Salze (Piccinini, Delpiano) 336.
Chlorphenylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Chlorphenylthioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Chlorpikrin, Einw. von C_6H_5MgBr (Wedekind) 242.
Chlorpropylpiperidin, Umlager. (Gabriel, Colman) 826.
Chlorsäure, Mesohydrie (Oddo) 624. — Salze, elektrolyt. Darst. mit Mg-Kathoden (Betts, Sherry) 1772.
Chlorsantonin (Wedekind) 637.
Chlorschwefel, Bildungswärme (Thomlinson) 1306.

Chlorstickstoff, Bldg. (Repiton) 1383.
Chlortoluidin, Bldg. (Blanksma) 464.
Chlortoluol, Modifikationen (v. Ostromisslensky) 334.
Chlortriazol (Curtius, Darapsky etc.) 1028.
Chlortriketopentamethylen und Derivate (Henle) 720.
Chlortriketopentan (Henle) 957.
Chlortrinitroxylol (Blanksma) 464.
Chlorvalerolacton (Leuchs, Splettstösser) 535.
Chlorvalerolactoncarbonsäure, Ester (Leuchs, Splettstösser) 535.
Chlorwasserstoff, App. zur Elektrolyse (Brownlee) 1165; zur Synthese (Müller) 1086. — Best. nach Volhard (Rosanoff, Hill) 1596. — Dampfdruck u. kritische Konstanten (Briner) 211. — Darst. nach Oehler (Meyer, Th.) 428. — Dichte des gasförmigen (Guye, Ter-Gazarian) 690. — Einw. von O bei Ggw. von $CuCl_2$ (Lewis) 78. — Reinigen v. gasförmigem (Verein chem. Fabr.) 1081*. —-spaltende Wrkg. (Herrmann) 103. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — Verwendung zur Metalltrennung (Jannasch, Heimann) 423.
Chlorzimtaldehyd, Krystallisationsgeschwindigkeit mit Bromzimtaldehyd (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719.
Cholansäure (Lifschütz) 627.
Cholesterin, Einfluß der Nahrung auf die Ausscheidung durch Galle (Goodman) 489. — Einw. von alkal. $KMnO_4$ (Windaus) 626. — Ester u. fl. anisotrope Phasen von Derivaten (Jaeger) 18. — fl. Krystalle des Propionats Wallerant) 88. — Gehalt in Fetten u. Petroleum (Rakusin) 828. — Oxydation (Lifschütz) 627. — Umwandlungspunkt des Caprinsäureesters (Lehmann) 339.
Cholesterin $C_{26}H_{44}O + {}^1/_2H_2O$ aus Tabaksamen (Scuti, Perciabosco) 282.
Cholin, Best. (Staněk) 1078. — Bldg. aus Cephaelin (Cousin) 1277. — Bldg. von Myelinformen (Senft) 1635.
Cholsäure, Best. (Goodman) 489. — Reduktion (Ekbom) 402.
Chondroitin, einfach entacetyliertes (Fränkel) 1590.
Chondroitinschwefelsäure (Fränkel) 1589. — Ausscheidung (Pons) 1506.
Chondrosin, bas. Cu-Salze (Fränkel) 1590.
Chrom, aluminogenet. Darst. (Goldschmidt) 815*. — Best. in Chromstahl (Hannack) 992. — Darst. aus Cr_2O_3 u. Al (Vigouroux) 792. — Einfluß eines Magnetfeldes auf das Funkenspektrum (Purvis) 620. — Einw. von $SiCl_4$ (Vigouroux) 935. — fünfwertiges (Weinland, Fiederer) 218. — Trennung von Sn durch Elektrolyse (Puschin) 305. 1755. — Verhalten gegen H_2SO_4 u. HCl; Best. (Burger) 393. — Zeemaneffekt (Miller) 1023.
Chromborid (Binet du Jassonneix) 394. 612. 1773; (Wedekind, Fetzer) 698.
Chromcarbid (Wedekind, Fetzer) 698.
Chromchlorid, Dekahydrat (Olie) 1385. — Entwässerung der isomeren Hydrate (Olie) 450. — Farbänderung in Lsgg. (Lamb) 527. — grünes, Dekahydrat (Olie) 1385; Hydrat, durch Ag-Salze fällbares Cl (Olie) 449; u. violettes (Jost) 395.
Chromeisen, Analyse (Gallo) 1221.
Chromglaserit (Johnsen) 1594.
Chromisalze, Potential gegen Dichromat (Loimaranta) 686.
Chromisulfate, kondensierte, u. Polymerisation (Colson) 1021. 1022.
Chromoxychlorid, Doppelsalze mit KCl, RbCl, CsCl u. NH_4Cl (Weinland, Fiederer) 218.
Chromoxyd, Einw. von B (Binet du Jassonneix) 394. 1773.
Chromoxyd Cr_5O_9 (Wedekind, Fetzer) 699.
Chromoxyd $CrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot H_2O$, Hydrogel (Meerburg) 1308.
Chromsäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 433*. — Einw. auf As_2O_3 (de Lury) 1484; auf latente Bilder (Sheppard, Mees) 787. — Elektrolyse (Riesenfeld) 219. — elektrolyt. Darst. von Lsgg. (Le Blanc) 1605*. — Gleichgew. im System K_2O—CrO_3—H_2O u. K-Salze (Koppel, Blumenthal) 1386. — Oxydation von $FeSO_4$ u. As_2O_3 bei Ggw. von KJ (Miller) 1485. — Rk. des Ions mit Jodid-Jodat (Sand, Eisenlohr) 453. — u. Salze, katalytische Wrkg. (Spitalsky) 1308. — Verb. mit K_2O u. H_2SO_4 (Kühl) 1663.
Chromsäureanhydrid (Read) 1668. — Einw. von KJ (Meerburg) 1308.
Chromsalze, Gleichgewicht der Lsgg. (Colson) 936.
Chromsesquioxyd, schwarzes (Werner) 331.
Chromsilicid (Vigouroux) 935.
Chromsulfat, Ionisation (Colson) 1485. — mit maskierter Säure (Colson) 936.
Chromyldichlorid (Law, Perkin) 1175.
Chrysalidenöl (Lewkowitsch) 430.
Chrysaniline, Bldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1194. — Einw. v. Naphthochinonsulfosäure (Sachs, Berthold) 1750.
Chrysarobin, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 669.
Chrysoidin, Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gilliéron) 1259.
Chrysolith (Michel) 753.
Chrysophanol (Brissemoret, Combes) 994.
Chrysophansäure, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Chrysopontin (Tschirch, Edner) 1803.

Chrysorhapontin (Tschirch, Edner) 1808.
Chylus (Hamill) 415; (Sollmann) 906.
Chymosin, Best. (Van der Leck) 364.
Cinchonin, Jodmethylat (Rabe) 174. — Konstitution (Rabe) 174.
Cinchoninsäure (Padoa, Carughi) 900. — alkylsubstituierte, V. von sterischer Behinderung (H. Meyer) 1264.
Cinchotoxin, Konstitution (Rabe) 174.
Cinensäure, Anhydrid, Einw. von H_2SO_4 (Rupe, Lotz) 255.
Cineol (Perkin, Tattersall) 1409.
Cineolsäure, Anhydrid, Einw. von Br u. von H_2SO_4 (Rupe, Lotz) 253. 254.
Cinnam..., s. auch: *Zimt*....
Cinnamalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 107.
Cinnamalaminoisoantipyrin (Michaelis) 1051.
Cinnamalaminonaphthol (Möhlau, Adam) 107.
Cinnamalaminophenol (Möhlau, Adam) 107.
Cinnamalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 107.
Cinnamalmalonsäure, Einw. von entwäss. $Ba(OH)_2$ (Döbner, Schmidt) 534.
Cinnamalpinylsemicarbazon (Leach) 1042.
Cinnamoylcarbazol (Borsche, Feise) 828.
Cinnamoylsalicylsäure u. Derivv. (Jowett, Pyman) 1118.
Cinnamylhordenin (Léger) 1055.
Cinnamyliden..., siehe: *Cinnamal*...
Citraconsäure, Anhydrid, Hydrierung (Eijkman) 1617.
Citral, Anwendung zu Veilchenriechstoffen (Maschmeyer) 196*.
Citrokoll (Zernik) 1066.
Citronensäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Best. (Jörgensen) 1224; im Citronensaft (Ulpiani, Parrozzani) 69. — des Himbeersaftes (Hempel, Friedrich) 988. — Einw. von Formaldehyd u. Pikrinsäure (Orlow) 1182. — Ferro- u. Ferroammoniumsirup (Barbano) 748. — Na-Salz, Wrkg. auf Peristaltik u. Abführung (Auer) 490. — Wachstumsgeschwindigkeit von Krystallen (Andrejew) 1167.
Citronensaft (Juckenack, Büttner etc.) 985. — Best. d. Citronensäure (Ulpiani, Parrozzani) 69.
Citrylidenmethoxyacrylsäure, Methylester (Maschmeyer) 197*.
Cladoniaarten, Extraktivstoffe (Zopf) 1425.
Clupein (Kossel, Pringle) 128.
Clupeon (Kossel, Pringle) 128.
Clupeovin (Hugounenq) 122.
Co..., s. auch: *Ko*...
Cobragift, Isolierung des Toxins (Faust) 830.
Cocaextrakt (Matthes, Rammstedt) 308.
Cocain, Einw. von Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168. — Rkk. (Reichard) 120. — Wrkg. auf Nervenstämme (Läwen) 182.
Cochenillerot (Brissemoret, Combes) 995.
Cocosfett, Alkoholyse (Haller, Youssoufian) 420. — Best. in der Butter (Hodgson) 1156. — Nachweis in Butter (Bellier) 185; (Lührig) 186; (Harris) 187; (Robin) 671; (v. Morgenstern, Wolbring) 995; in Schweinfett (Robin) 1513. — Unterscheidung von Butter etc. (Hanuš) 845.
Cocosmilch (Behre) 495.
Coffein, siehe: *Kaffein*.
Colalipase (Mastbaum) 978.
Colemanit (Van't Hoff) 1458.
Colibazillen, Wachstum auf Malachitgrünnährböden (Doebert) 493.
Colombosäure (Ulrich) 1428; (Frey) 1424.
Colorimetrie, variable Empfindlichkeit (Horn, Blake) 131.
Columbin u. Diacetylverb. (Ulrich) 1423; (Frey) 1424.
Columbowurzel, V. von Ca-Oxalat (Tunmann) 643.
Congo, siehe: *Kongo*.
Conidin (Löffler, Plöcker) 1429. — Synthese u. Derivv. (Löffler, Grosse) 1433.
Coniin, Umwandlung in Dichlor- u. Dibromoctan (v. Braun, Schmitz) 851.
Connaraceae Brasiliens (Peckolt) 647.
Copaivabalsam, feste Kondensationsprodd. mit Formaldehyd (Lingner) 1560*.
Copaivaöl (Schimmel & Co.) 1418.
Corchorin (Kobert) 1273.
Cordierit (Bastin) 1639.
Cordit, Zers. (Silberrad, Farmer) 538.
Corein, Kondensation mit aromat. Aminoverbb. (Grandmougin, Bodmer) 1502.
Cortinellus edodes, V. eines nucleinspaltenden Fermentes (Kikköji) 1840.
Coryfin 1449; (Zernik) 1066.
Cotoin, Dibenzoat, Einw. von Benzoylchlorid u. $ZnCl_2$ (Perkin, Robinson) 817.
Cotorinde, Synthese von Bestandteilen (Perkin, Robinson) 817.
Cottonöl, Halphensche Rk. (Rupp) 864. — in Wollschmalz (Welwart) 1467. — Nachweis (Petkow) 767.
Crookessche Röhren, Phänomene (Bacon) 5.
Crotonaldehyd (Mc Leod) 706. — Darst. (Grignard, Reif) 1400.
Crotonsäure, Addition von Br (Sudborough, Thomas) 411. — als Spaltungsprod. v. Novain (Kutscher) 153. — Einw. von Br (Barrett, Lapworth) 1580. — Nitril (Pomeranz) 704.
Cumaran (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Cumarin, Krystallisation (Alexejew) 876.
Cumarinsäure, Isomerie mit Cumarsäure (Michael, Lamb) 684.

Cumaron, Reduktion (v. Kostanecki, Lampe) 966.
Cumarsäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Isomerie mit Cumarinsäure (Michael, Lamb) 684.
Cumenol (Orton, Coates) 1082.
Cuminalhexahydroanthron (Godchot) 1423.
Cuminil, Reduktion (Apitzsch) 1748.
Cuminoin, elektrolyt. Reduktion (Law) 340.
Cuminol, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — elektrolyt. Reduktion (Law) 340.
Cumylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Cuorin (Erlandsen) 1142.
Cupr..., siehe auch: *Kupfer...*
Cupribromid, Absorptionsspektrum (Jones, Uhler) 700.
Cuprichlorid, Absorption von Licht durch gelöstes (Müller, E.) 210. — Absorptionsspektrum (Jones, Uhler) 700. — Doppelsalze $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot H_2CO_2$ und $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot CH_3CN$ (Cambi) 1531. — Einw. v. Zn (Vandevelde) 1392.
Cuprihydroxyd, kolloidales, elektroosmot. Entwässerung (Müller, Spitzer) 397.
Cuprijodid, Leitfäh. u. thermoelektr. Kraft (Bädeker) 1567.
Cuprinitrat, Einw. von Zn (Vandevelde) 1392.
Cuprioxychlorid (Smith) 1145.
Cuprioxyd, Einw. von KOH (Antonow, Malyschew) 325; von K_2S_5 (Biltz, Herms) 1094. — Leitfäh. (Bädeker) 1567.
Cuprisulfat, Absorption von Licht durch gelöstes (Müller, E.) 210. — Best. in galvanoplast. Bädern (Wogrinz, Kittel) 508. — Colorimetrie (Horn, Blake) 181. — Diffusion in Gelatine (Jegunow) 397. — Redukt. durch $FeSO_4$ in NH_3-Lsg. (Herrmann) 1394.
Cuprisulfid, Leitfäh. (Bädeker) 1567. — Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1151.
Cupriverbindungen, Einw. von Ferrosalzen (Herrmann) 1394.
Cuprochlorid, NH_3-Verb. (Foerster, Blankenberg) 619.
Cuprometaphosphat (Auger) 938.
Cuprooxyd, Einw. von K_2S_5 (Biltz, Herms) 1094. — Leitfäh. (Bädeker) 1567.
Cuprosalze, Fällung mit Acetylen (Erdmann, Makowka) 1074.
Cuprosilicat (Auger) 1360.
Cuprosulfat (Foerster, Blankenberg) 618.
Cuprosulfid, Einw. von K_2S_5 (Biltz, Herms) 1094. — Löslichkeit (Weigel) 794.
Curare als Pfeilgift (Labesse) 125.
Curcumin (Schoorl) 300. — Verh. zu W. (Schoorl) 508.
Cuselit (Düll) 499.
Cyan, chem. Konstante, Gleichgewicht (v. Wartenberg) 800. — Darst. aus Gasen (Feld) 859*. — Verh. bei hohen Temperaturen (Berthelot) 1111.
Cyanacetylchloranilin (Piccinini, Delpiano) 335.
Cyanäthylmethylbutensäure, siehe: *Methyläthylcyanvinylessigsäure.*
Cyanamid, Bldg. der Erdalkalimetallverbb. aus Carbonaten mit C u. N (Rühling) 611. — Darst. aus dem atmosphär. N (Frankland) 1291. — s. auch: *Dicyandiamid.*
Cyanamine (Pierron) 542.
Cyanbenzylin (Atkinson, Thorpe) 729.
Cyancarvomenthon, Derivate (Lapworth) 568.
Cyancumylbutensäure, siehe: *Cumylcyanvinylessigsäure.*
Cyandihydrocarvon, Derivate (Lapworth) 568. — Hydrochlorid, -bromid u. -jodid (Lapworth) 569.
Cyandihydrocarvoncyanhydrin (Lapworth) 568.
Cyandimethylbutensäure, siehe: *Dimethylcyanvinylessigsäure.*
Cyanessigsäure, Ester, Kondens. mit Oxalessigester u. Piperidin (Schmitt) 461.
Cyanhexylbutensäure, siehe: *Hexylcyanvinylessigsäure.*
Cyanin, Fluorescenz (Stark) 1526.
Cyanisopropylbutensäure, siehe: *Isopropylcyanvinylessigsäure.*
Cyanmentholcarboxylacton (Clarke, Lapworth) 722.
Cyanmenthoncyanhydrin (Clarke, Lapworth) 722.
Cyanmethyläthylbutensäure, siehe: *Äthylmethylcyanvinylessigsäure.*
Cyanmethylanthranilsäure, Trennung von Anthranilsäure (Badische) 1658*.
Cyanmethylbutensäure, siehe: *Methylcyanvinylessigsäure.*
Cyanmethylglutaconimid (Guareschi) 332; (Zublena) 488; (Torrese) 875.
Cyanmethylglutaconmethylimid, Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Cyanmethylnitrat (Scholl, Steinkopf) 457.
Cyanmethylpropylbutensäure, siehe: *Propylmethylcyanvinylessigsäure.*
Cyanphenylbutensäure, siehe: *Phenylcyanvinylessigsäure.*
Cyanphenylcarboxäthylmethyloxypyridinester (Guareschi) 333.
Cyanphenylglutaconimid (Torrese) 875.
Cyanphenylthioglykolsäure u. Methylester (Friedländer) 1586.
Cyanpropentricarbonsäure, Ester (Schmitt) 461.
Cyanpropylbutensäure, siehe: *Propylcyanvinylessigsäure.*
Cyansäure, Alkalisalze, Vermeid. der Zers.

der wss. Lsgg. (Siepermann) 1559*. — Formel (Obermiller) 952. — Polymerisation (Vidal) 1787.
Cyanstilbencarbonsäure u. Derivate (Gyr) 1257.
Cyanurtrihydrazid (Finger) 1080.
Cyanverbindungen aus Schlempe (Chem. Fabr. Schlempe) 1559*.
Cyanwasserstoff, Best. in Samen v. Phaseolus lunatus (Kohn-Abrest) 69. — Bldg. in Pflanzen (Dunstan, Henry) 1056. — chem. Konstante, Gleichgewicht (v. Wartenberg) 800. — Eisenverbb. (Hofmann) 1571. — Explosion (Pollacci) 1408. — Formel (Obermiller) 952. — mol. Verbrennungswärme (Lemoult) 403. — Nachweis mit Phthalophenonpapier (Thiéry) 994. — Hg-Salz, Verbb. mit Nitrilen u. Isonitrilen (Hofmann, Bugge) 1741. — Salze, Alkylierung (Guillemard) 1186; Darst. aus atmosphär. N (Frankland) 1291; der Alkalien, Darst. aus Metall, N u. Kohle (Schmidt, O.) 1163*; Bldg. aus Carbonaten mit C u. N (Rühling) 611. — störende Wrkg. auf den Eiweißabbau (Loewy) 1345. — toxikolog. Nachweis (Calvi, Malacarne) 676. — V. im Glucosid Vicianin (Bertrand) 282; im Pflanzenreich (Greshoff) 125. 572. 573.
Cyanwasserstoffverbindung, V. bei Passifloren (Guignard) 1056.
Cyclocitrylidenmethoxyacrylsäure, Methylester (Maschmeyer) 197*.
Cyclogallipharsäure u. Salze (Kunz-Krause, Richter) 1888.
Cyclohex . . ., siehe auch: *Hexahydro* . . . u. *Tetrahydro* . . .
Cyclohexadiendicarbonsäure u. Dimethylester (Perkin, Tattersall) 1408.
Cyclohexan, Derivv. (Sabatier, Mailhe) 1695. — Kondensation (Wallach) 562; u. Derivv. (Mannich) 563.
Cyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexanolcarbonsäure u. Derivv. (Perkin, Tattersall) 1408.
Cyclohexanon, synthet. Verwendung (Sabatier, Mailhe) 1696. — Überführung in Isopropylcyclohexanon (Kötz) 248.
Cyclohexanoncarbonsäure, Ester (Kötz) 249; (Kay, Perkin) 1412. — u. Derivv. (Kay, Perkin) 843; (Perkin, Tattersall) 1408.
Cyclohexanondicarbonsäure (Perkin, Tattersall) 1408. — Ester (Kay, Perkin) 844.
Cyclohexanonoxalsäure, Ester u. Semicarbazon (Kötz) 249.
Cyclohexencarbonsäure (Perkin, Tattersall) 1408.
Cyclohexencyclohexanon (Wallach) 562; (Mannich) 564.
Cyclohexylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexyldimethylcarbinol (Sabatier, Mailhe). 1695.
Cyclohexylhexanol (Wallach) 563.
Cyclohexylisobutylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexylisobutylketon (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexylmethylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexylmethylketon (Sabatier, Mailhe) 1695.
Cyclohexylphenylmethylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Cyclooctadien (Döbner) 584; (Willstätter, Veraguth) 1188.
Cyclooctan (Willstätter, Veraguth) 1188.
Cyclopentadien (Semmler) 566. — Verb. mit Diphenylketen (Staudinger) 1259.
Cyclopentanoncarbonamidessigsäure, Amid (Kötz) 251.
Cyclopentanoncarbonsäure (Kay, Perkin) 843.
Cyclopentanoncarbonsäuremethylesteressigsäure, Methylester (Kötz) 251.
Cyclopentanondicarbonsäure, Ester (Kay, Perkin) 843.
Cyclopentanonessigestercarbonsäure, Ester (Kötz) 250. 251; u. Semicarbazon (Kötz) 251.
Cyclopentanonessigsäure (Kötz) 250.
Cymol (Tiffeneau) 1202. — Oxydation (Law, Perkin) 1189.
Cystin der Harnsteine (Abderhalden) 1505.
Cystinurie, Aminosäurenstoffwechsel (Loewy, Neuberg) 838.
Cystopurin (Bergell) 487; (Loose) 488. 580.
Cytosin, B. aus einer Nucleinsäure (Levene, Mandel) 355.

Dämpfe, elektr. Leitfähigkeit (Schmidt, Hechler) 1479. — Reinigen (Feld) 78*. — spezifische Wärme von gesättigten (Dalton) 1379. — s. auch: *Gase.*
Dahlien, V. von Vanillin (v. Lippmann) 281.
Dampf, siehe: *Wasserdampf.*
Dampfdichte dissoziierender Stoffe (Brill) 862.
Dampfdruck, einer Fl. bei konstanter Temperatur (Young) 208. — Kurven (Happel) 1375. — u. Lösung (Konowalow) 1521. — u. Temperatur (Baume, Tsakalotos) 1092.
Darm, Peristaltik (Auer) 490.
Darmbakterien, siehe: *Bakterien.*
Darmgärung, Bldg. von freiem N (Krogh) 650.
Darmsaft, V. einer Lipase (Boldyrew) 649.
Datisca Cannabina, Wurzel (Marchlewski) 1260.

Datiscetin, Tetrabenzolsulfoverb. (Marchlewski) 1260.
Datiscin (Marchlewski) 1260.
Datolith (Himmelbauer) 292; (Coblentz) 604.
Datolithsäure (Himmelbauer) 292.
Deaconprozeß, siehe: *Chlor.*
Decenylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Decylaldehyd, V. (Schimmel & Co.) 1413.
Degras, Analyse 309.
Dehydracetsäure, (Diels, Meyerheim) 681.
Dehydrocamphenylsäure u. Derivv. (Konowalow) 42.
Dekahydronaphthalin (Ipatiew) 1721.
Dekahydronaphthol (Ipatiew) 1721.
Denaturierung, siehe: *Spiritus.*
Denhardtit (Potonié) 661.
Denitrieren (Evers) 1557*.
Denitrifikation, des Bodens (Ampola, Sante de Grazia) 655. — Einfluß von Kohlehydraten u. organ. Säuren (Stoklasa, Vitek) 59.
Desamidoalbumin (Skraup, Kaas) 1503.
Desinfektion, infektionärer Darmentleerungen (Kaiser) 838. — mit Formaldehyd (Kirstein) 579; (Tomarkin, Heller) 746; (Nieter) 746. — von Eß- u. Trinkgeschirr (Huhs) 420.
Desinfektionsmittel, Bewertung (Blyth) 1446.
Desmotroposantonin (Wedekind) 637; (Klein) 1185.
Desoxyanisoin u. Oxim (Apitzsch) 1748.
Desoxybenzoin (Tiffeneau) 1579.
Desoxybenzoinoxycarbonsäure u. Derivv. (Glassner) 1749.
Desoxyhydrocatechintetramethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Desoxykodein (Knorr, Hörlein) 741.
Destillation, App. zur Regelung der Geschwindigkeit (Brill) 54. — im Vakuum, App. (Tafel) 18; Regelung des Minderdruckes (Diamand) 481*; mittels tiefer Temp. (d'Arsonval, Bordas) 81. — mit Wasserdampf, App. (Pozzi-Escot) 1609. — von Fll. (Maschinenfabrik Meyer) 1517*. — von Wasser, App. mit Säulen (Christ & Co.) 426.
Destillationsaufsatz für N-Bestst. (Bloch) 781.
Dextrine (Van Laer) 946. — Trennung von einfacheren Zuckerarten (König, Hörmann) 844.
Dextropimarsäure (Vesterberg) 569.
Dextrose, siehe: *Glucose.*
Di..., s. auch: *Bi...*
Diabetes, Behandlung mit Secretin (Foster) 1063; (Dakin, Ransom) 1068. — u. Pankreasexstirpation (Diamare) 359. — melitus, Abbau von Fettsäuren (Baer, Blum) 185.
Diacetbernsteinsäure, Ester, Einw. auf Phenetidin (Rossi) 1044.
Diacetonalkamin, Derivv. (Kohn) 1334.
Diacetonitril, Einw. von Amylnitrit (Lablin) 470.
Diacetyl, Bldg. (Tschugajew) 707. — Monoxim, Methyläther (Diels, Stern) 1731.
Diacetyl..., s. auch: *die betreff. Stammverb.*
Diacetylcarbazol u. Oxim (Borsche, Feise) 823.
Diacetylcarbonsäure u. Derivv. (Harries, Kircher) 1622.
Diacetylhydrochinon (Henle) 717.
Diacetylmethylcarbazol (Borsche, Feise) 824.
Diacetyloxalsäuredihydrazid (Bülow, Lobeck) 945.
Diacetyloxybutylen (Higley) 1534.
Diacetylweinsäure, Menthylester (Patterson, Kaye) 712.
Diacylcarbonsäuren, Einw. von NH_3 auf Ester (Borsche, Fels) 171.
Diäthoxybenzaldehyd (Hantzsch) 1695.
Diäthoxydibenzalanthracen, dimolekulares (Lippmann, Fritsch) 1043.
Diäthoxydibenzylanthracen (Lippmann, Fritsch) 1043.
Diäthoxyisobuttersäure, Zers. durch Dest. (Tschitschibabin) 89.
Diäthylacetessigsäure, Amid (Meyer, H.) 1248. — Ester (Goldschmidt, Scholz) 876; Einw. v. NH_3 (Meyer, H.) 401. 402.
Diäthyläthylendianilin (Fröhlich) 1031.
Diäthylamin, Platoverbb. (Johnsen) 1587. — Sulfid u. Carbaminat (Peters) 1314. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Lemoult) 237. — Verhalten zu Nesslers Reagens (Charitschkow) 1731.
Diäthylaminoäthanol, Amino-, Methyl-, Äthylamino- u. Azobenzolverb. (Farbwerke) 1365*. — Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Diäthylaminobenzoesäure, Einw. von HNO_3 (Baudisch) 556.
Diäthylaminobenzoyldibrombenzoesäure u. Derivv. (Severin) 1119.
Diäthylaminobenzyldibrombenzoesäure (Severin) 1120.
Diäthylaminobutanol u. Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Diäthylaminohexanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Diäthylaminoisoantipyrin u. Jodmethylat (Michaelis) 1051.
Diäthylaminomethylpentanol u. Benzoylverb. (Chem. Fabr. Schering) 1650*.
Diäthylaminopentanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Diäthylaminophenonaphthoxazon (Thorpe) 1337.

Diäthylaminophenylpropanol (Tiffeneau) 1201.
Diäthylaminopropandiol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1365*.
Diäthylaminopropanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Diäthylanilin, Oxydation (Bamberger) 465.
Diäthylbarbitursäure, Affinitätskonstante (Wood) 539.
Diäthylbenzamid (Butler) 106.
Diäthylbenzylamin, aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1192.
Diäthylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Diäthylcyanessigsäure, Ester, Kondens. mit Guanylharnstoff (Merck) 518*.
Diäthyldiacetonalkamin (Chem. Fabr. Schering) 1650*.
Diäthyldiphenylharnstoff (Claessen) 143*.
Diäthyldiphenylhydantil (Pinner) 158.
Diäthyldisulfid, elektrolyt. Darst. u. Verb. mit $AgNO_3$ (Price, Twiss) 331.
Diäthylenäther u. Derivv. (Farworski) 15.
Diäthylendiamindiamminkobaltisalze, cis- u. trans-Verbb. (Werner, Bräunlich etc.) 1115.
Diäthylisopropenylcarbinol (Courtot) 97.
Diäthylmalonaminsäure, Ester (Chem. Fabr. Schering) 1232*.
Diäthylmalonsäure, Amid, Einw. von Aldehyden (Burrows, Keane) 1270. — Ester, Einw. von NH_3 (Meyer, H.) 402. — Nitril u. Chlorid, Kondens. mit Guanylharnstoff (Merck) 518*.
Diäthylmethylendianilin (Fröhlich) 1030.
Diäthylphenylacetaldehyd (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Diäthylphenylglykol (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Diäthylsulfat, Wrkg. von H-Ionen bei der Einw. von W. (Kremann) 1104.
Diäthylthiodioxypyrimidin (Merck) 1648*.
Diäthyltrimethylendianilin (Fröhlich) 1031.
Dialkylbarbitursäuren (Farbwerke) 198*; (Farbenfabr.) 774*.
Dialkylbenzoylaminoguanidine, Überführung in Triazole (Busch) 481.
Dialkylcyanvinylessigsäuren (Guareschi) 458.
Dialkyldisulfide, elektrolyt. Darst. (Price, Twiss) 331.
Dialkylmalonaminsäureester (Chem. Fabr. Schering) 1232*.
Dialkylmalonsäure, Diurethanderivv. (Traube) 433*.
Dialkylsulfate, Einw. auf Alkohol (Kremann) 702.
Diallag (Zambonini) 660.
Diallylmalonsäure, Ester, Einw. von NH_3 (Meyer, H.) 402.
Diamanten, Erstarrungsdruck bei der Darst. (Van Deventer) 1773. — Löslichkeit in MnS (Houdard) 694.
Diamantengrund (Voit) 1147.
Diamine, Einw. von Diketonen (Thiele, Steimmig) 1138.
Diaminoäthylnaphthalin (Atkinson, Thorpe) 729.
Diaminoäthylnaphthalincarbonsäure u. Derivv. (Atkinson, Thorpe) 729.
Diaminoazobenzol, Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Diaminobianthryl u. Derivv. (Kaufler, Suchannek) 819.
Diaminodianilinodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Diaminodiantimontrifluoramid (Ruff) 392.
Diaminomethylnaphthalin u. Derivv. (Atkinson, Thorpe) 729.
Diaminomethylnaphthalincarbonsäure und Derivv. (Atkinson, Thorpe) 729.
Diaminonaphthalin (Kaufler) 1127. — s. auch: *Naphthylendiamin.*
Diaminonaphthalincarbonsäure u. Derivv. (Atkinson, Thorpe) 728.
Diaminonaphthochinolin (Hepner) 637.
Diaminonaphthol (Grandmougin) 47.
Diaminophenylnaphthalin u. Derivv. (Atkinson, Thorpe) 729.
Diaminophenylthioglykolsäure u. Anhydrid (Friedländer, Chwala) 1792.
Diaminophosphatide (Erlandsen) 1142.
Diaminopropionsäure, opt.-akt. u. Dibenzoylverbb. (Fischer, E., Jacobs) 1318.
Diaminotetraoxybenzolchlorhydrat (Henle) 717.
Diaminotolyläther (Cook) 545.
Diaminotrimethylfuchsonimindisulfon, siehe: *Neufuchsindisulfon.*
Diaminotruxillsäure u. Derivv. (Jessen) 247.
Diamylbenzamid (Butler) 106.
Dianhydrotetradioxytritanolessigsäureanhydrid (v. Liebig) 896.
Dianilaconitsäure (Ruhemann) 741.
Dianilinodibenzylanthracen (Lippmann, Fritsch) 1043.
Dianilisatin (Heller) 1427.
Dianisalphenylendiamin (Vorländer) 841.
Dianisyl (Riedel) 1607*.
Dianisylketazin (Vorländer) 340.
Dianisylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 337.
Dianthrachinonimid (Farbenfabr.) 774*.
Dianthrachinonyl u. Derivv. (Badische) 680*.
Dianthrachinonyldicarbonsäure u. Amid (Scholl) 1799.
Dianthranilid u. Dibenzolsulfoverb. etc. (Schroeter) 1629.
Dianthranoylanthranilsäure (Meyer, H.) 1494.
Diantipyrylamin (Michaelis) 1052.

Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze, stereoisomere (Werner) 613.
Diaquodipyridindiamminkobaltsalze (Werner) 792.
Diarylmethylendiamine, Spaltung (Bischoff, Fröhlich) 154.
Diaspor (Coblentz) 604.
Diastase, Verzuckerungsfähigkeit (Schneidewind, Meyer etc.) 743. — s. auch: *Fermente, diastatische.*
Diazoalizarin (Schultz, Erber) 110.
Diazoaminobenzol, Umlagerung (Goldschmidt) 1191. — Verbrennungswärme (Lemoult) 388.
Diazoaminomethan (Dimroth) 89.
Diazoaminotoluol, Umlagerung (Goldschmidt) 1192.
Diazoaminoverbindungen, Einfluß der Substitution auf die Bldg. (Morgan, Micklethwait) 1408.
Diazoanthrachinonsulfosäure (Frobenius, Hepp) 1208.
Diazobenzolimid, Einw. auf Ketone (Dimroth, Frisoni etc.) 114.
Diazochlorbenzol, Zersetzungsgeschwindigkeit (Lamplough) 28.
Diazocumol, Einw. von Licht (Orton, Coates) 1082.
Diazocyanide, syn-Verbb. (Euler) 1578.
Diazodiphenyloxaminsäure (Gelmo) 478.
Diazoessigsäure, Ester, Einw. von KOH (Curtius, Darapsky etc.) 1026.
Diazofettsäuren, Überführ. in Triazolone (Curtius, Thompson) 278.
Diazofibroin (Ristenpart) 1603.
Diazomethan, Anw. zur Umwandl. von Aldehyden in Ketone u. Best. (Schlotterbeck) 796. 1792; (Meyer, H.) 1118.
Diazonaphtholsulfosäure (Ges. f. chem. Industrie) 1714*.
Diazoniumverbindungen (Euler) 1572. — Einw. von Kaliumferrocyanid (Ehrenpreis) 1789; von Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 880. 1117. — Kuppelung mit Phenolen in saurer heißer Lsg. (Meyer, H.) 1494.
Diazooxydnaphthalinsulfosäuren (Kalle & Co.) 487*.
Diazoreaktion, botan. (Raciborski) 1596. — Ehrlichsche, siehe: *Harn.*
Diazotate (Euler) 1572.
Diazothioacetverbindungen (Friedländer, Chwala) 1790.
Dibenzacetal (Bertrand) 1665.
Dibenzalanthracen, dimolekulares (Lippmann, Fritsch) 1043.
Dibenzalcyclomethylhexanon (Kohler) 1539.
Dibenzenyloxoazoxim (Wieland) 1679.
Dibenzhydroxamsäure (Posner) 813; (Wieland) 1679; (Wieland, Bauer) 1685.
Dibenzhydrylbenzol, Oxydation (Guyot, Catel) 474.
Dibenzoanthracen, dimolekulares (Lippmann, Fritsch) 1043.
Dibenzoxymethoxyphthalophenon (Perkin, Robinson) 817.
Dibenzoylbenzol u. Derivate (Guyot, Catel) 474.
Dibenzoyldihydrokollidin (Issoglio) 408.
Dibenzoyldihydrotrimethylpyridin, siehe: *Dibenzoyldihydrokollidin.*
Dibenzoyldiisopropylamin und Derivate (Issoglio) 409.
Dibenzoylharnstoff (Heller) 739.
Dibenzoylhydrazin (Heller) 739.
Dibenzoylhydroxylaminohydrozimthydroxamsäure (Posner) 813.
Dibenzoylmethan, Einw. auf Diamine (Thiele, Steimmig) 1138.
Dibenzoyloxamid (Diels, Stein) 1576.
Dibenzoylxylorcin (Luther) 547.
Dibenzyl, katalyt. Reduktion (Ipatiew) 1721. — Krystallisationsgeschwindigkeit mit Azobenzol (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719.
Dibenzylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Dibenzyldisulfid, elektrolyt. Darst. u. Verb. mit $AgNO_3$ (Price, Twiss) 331.
Dibenzylnaphthalin (Boguski) 817.
Dibenzylsulfoxyd, Einw. von HCl (Hermann) 103.
Dibromacetaldehyd (Freundler) 1102.
Dibromacetophenoncarbonsäure u. Methylester (Gabriel) 555.
Dibromacetyliden (Lawrie) 232.
Dibromaminoanthrachinon u. Diacetylverb. (Scholl) 1799.
Dibromaminophenol (Bamberger, Kraus) 466.
Dibromanilin, Acetylverb. (Körner, Contardi) 542.
Dibromanisol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Dibromanthrachinonazindibromid (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Dibrombenzochinon, Diazid (Bamberger, Kraus) 466.
Dibrombenzol, Einw. von Cl u. Thallochlorid (Thomas) 714. — Gemisch mit Dichlorbenzol u. Chlorbrombenzol, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204.
Dibrombrenzcatechincarbonsäure (Praxmarer) 812.
Dibrombromäthoxyphenylpropionsäure (Michael, Lamb) 685.
Dibrombutan (v. Braun, Beschke) 277. 328.
Dibromchelidonestersäure (Feist) 49.

Dibromcyclohexancarbonsäure (Perkin, Tattersall) 1408.
Dibromcyclooctan (Willstätter, Veraguth) 1188.
Dibromdiäthylaminoanthrachinon (Severin) 1120.
Dibromdiazobenzol, Einw. von Licht (Orton, Coates) 1081.
Dibromdiazophenol (Henle) 719.
Dibromdiazotoluol, Einw. von Licht (Orton, Coates) 1082.
Dibromdibenzalanthracen, dimolek. (Lippmann, Fritsch) 1043.
Dibromdibenzylanthracen u. Derivv. (Lippmann, Fritsch) 1042.
Dibromdibromäthoxyphenylpropionsäure, (Michael, Lamb) 685.
Dibromdichlorkresol u. Carbonat (Zincke, Suhl) 240.
Dibromdikresol (Moir) 844.
Dibromdimethylaminoanthrachinon (Severin) 1119.
Dibromdimethylhexahydrobenzol (Crossley, Renouf) 240.
Dibromdimethylphendiol (Simon) 88.
Dibromdinitrodiphenol (Moir) 844.
Dibromessigsäure, nitrierter Phenylester (Lawrie) 232.
Dibromhydrozimtsäure (Herz, Mylius) 247.
Dibromindanthren (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Dibromisopropylalkohol (Freundler) 1102.
Dibromisosafrol (Hoering) 1255.
Dibromjodäthylen (Lawrie) 232.
Dibromkresol (Orton, Coates) 1082. — Acetylverb. u. Pseudobromid (Zincke) 804.
Dibromkresorcin (Luther) 547.
Dibrommalonsäure, Ester, Einw. von Natriummercaptid (Wegscheider, Frankl) 1675.
Dibrommethyloxyphenylstyrylketon (Neurath) 721.
Dibrommethyloxytetrahydrolutidincarbonsäure (Piccinini) 412.
Dibromnitroanilin (Smith, Orton) 1189.
Dibromoctan, Bldg. aus Coniin (v. Braun, Schmitz) 851.
Dibromoxydesoxybenzoin (Hlawatsch) 498; (Glassner) 1749.
Dibromoxytoluylsäure, Acetylverb. u. Methylester (Zincke) 810.
Dibromparafuchsin, Bldg. (Silbermann, Ostrogovich) 1197.
Dibrompentan, Einw. auf Amine (Scholtz, Wassermann) 1122.
Dibromphenetidin (Bamberger, Kraus) 466.
Dibromphenetol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Dibromphenol (Orton, Coates) 1081.
Dibromphenylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 837.
Dibromphthalsäure (Severin) 1119.
Dibrompropiondimethylacetal (Wohl, Schweitzer) 532.
Dibrompropylhippuramid (Diels, Beccard) 286.
Dibrompropylsalicylamid (Diels, Beccard) 286.
Dibromsuccindialdehyd u. Tetramethylacetal (Harries, Krützfeld) 19.
Dibromtanninmethylenharnstoff (Lauch, Voswinkel) 856*.
Dibromtolyläther (Cook) 545.
Dibromvinylphenyläther (Lawrie) 232.
Dibutylcarbinol u. Acetat (Malengreau) 1398.
Dicalciumphosphat, Hydrate u. Einw. von NH_3 (Bassett) 1241. — Zers. durch W. (Buch) 697.
Dichinolylindaminammoniak (Fühner) 674.
Dichloracetal (Wohl, Roth) 625.
Dichloracetaldehyd (Wohl, Roth) 625.
Dichloraceton (Wohl, Roth) 625.
Dichloräthenylamidoxim u. Derivv. (Steinkopf, Bohrmann) 1733.
Dichloräthoxyphenylpropionsäure (Michael, Lamb) 686.
Dichloräthoxypropan (Freundler) 1568.
Dichloranthraflavinsäure (Wedekind & Co.) 1366*.
Dichlorbenzhydrol (Montagne) 476.
Dichlorbenzil (Hantzsch, Glower) 1697.
Dichlorbenzoesäure (Kunckell) 1742.
Dichlorbenzoin (Hantzsch, Glower) 1697.
Dichlorbenzol (Montagne) 477. — Einw. von Chloracetylchlorid (Kunckell) 1742. — Gemisch mit Dibrombenzol u. Chlorbrombenzol, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Volumen in CCl_4-Lsg. (Lumsden) 1088.
Dichlorbenzophenon (Montagne) 475. — Oxim, Umlagerung (Montagne) 474.
Dichlorbutan (v. Braun, Beschke) 276. 328.
Dichlorchelidonsäure, Ester (Feist) 49.
Dichlorcyclohexan (Sabatier, Mailhe) 1695.
Dichlordiacetimid (Bergell) 1317.
Dichlordibromtriketopentan (Henle) 958.
Dichlordiphenyl (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Dichlordiphenylchlormethan (Montagne) 476.
Dichlordiphenyldicarbonsäure u. Methylester (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Dichlordiphenyldichlormethan (Montagne) 475.
Dichlordiphenylmethan (Montagne) 475. 477.
Dichlordiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dichlorditolyl (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Dichloressigsäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Einw. auf Hydrazine (Busch, Meussdörffer) 1085. — Nitril (Steinkopf, Bohrmann) 1733.

Dichlorhexahydrocymol (Wallach) 161.
Dichlorindanthren (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Dichlorindazol (Bamberger, Wildi) 479. 480.
Dichlorisopropylalkohol (Wohl, Roth) 625. — u. Äthyläther (Freundler) 1102.
Dichlorjodacetophenon u. Dichlorid (Caldwell, Werner) 1198.
Dichlorketochinolin (Fühner) 678.
Dichlorkresol u. Äthyläther (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Dichlorkresorcin (Luther) 547.
Dichloroctan (Ahrens) 1100. — Bldg. aus Coniin (v. Braun, Schmitz) 351.
Dichloroxyindazol (Freundler) 1575.
Dichloroxyphenylindazol (Freundler) 470.
Dichlorparafuchsin (Silbermann, Ostrogovich) 1197.
Dichlorphenanthren (Schmidt, Schall) 166.
Dichlorphenetol (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Dichlorphenylessigsäure, Amid, Einw. von $(NH_4)_2S$ (Ulpiani, Chieffi) 85.
Dichlorphenylpentamethylendiamin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Dichlorphenylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 837.
Dichlorpropen (Wohl, Roth) 625. 626; (Freundler) 1568.
Dichlorsalicylsäure, Acetylverb. (Jowett, Pyman) 1118.
Dichlortolylenchlorid (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Dichlortruxillsäure (Jessen) 247.
Dichromsäure, Potential gegen Chromisalze (Loimaranta) 686. — Rk. des Ions mit Jodid-Jodat (Sand, Eisenlohr) 453.
Dichte, allotroper Modifiationen (Wigand) 1007. — u. spezif. Wärme (Dalton) 1378. — siehe auch: *Dampfdichte.*
Dicinnamylhydantil (Pinner) 158.
Dicumylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 837.
Dicyandiamid, physiol. Verhalten (Perotti) 1341. — Verbb. mit $CuSO_4$, $CdSO_4$ u. $HgCl_2$ (Grossmann, Schück) 26. — s. auch: *Cyanamid.*
Dicyanditolylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 837.
Dicycloeksantalsäure u. Derivv. (Semmler, Bode) 1329.
Dicyclohexyl (Wallach) 568; (Ipatiew) 1721.
Dicyclohexyläthan (Ipatiew) 1721.
Dicyclohexylketon (Sabatier, Mailhe) 1696.
Dicyclopentanonacetessigsäure, Ester u. Semicarbazon (Kötz) 251.
Dielektrica, feste (Malclès) 786.
Dierucin, V. im Rüböl (Reimer) 708; (Normann) 1207.
Diffusion, Hervorufung durch Licht (Alefeld) 387. — v. Elektrolyten (Durrant) 442; Geschwindigkeit (Bruni, Vanzetti) 604. — u. Elektrodenvorgänge (Hostelet) 885. — u. Trennung v. Farbstoffen (Lehmann) 861. — siehe auch: *Zuckerfabrikation.*
Diglycerylphosphorsäure u. Salze (Tutin, Hann) 581.
Diglycinimid u. HCl-Salz (Bergell) 1317.
Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin, Na-Salz (Scholl, Stegmüller) 1132. — u. Dibenzoylverb. (Scholl, Steinkopf etc.) 819.
Dihydroanthrachinonanthranolazin (Scholl, Stegmüller) 1132.
Dihydroanthrahydrochinonanthranolazin u. Trimethylverb. (Scholl, Stegmüller) 1133.
Dihydroanthrahydrochinonazin, Tetrabenzoyl- und Tetraacetylverb. (Scholl, Steinkopf) 820; (Scholl, Berblinger) 820.
Dihydroanthrazin (Scholl) 1134.
Dihydrobenzolalkohole, gechlorte (Auwers) 42.
Dihydroberberin, Derivv. (Merck) 435.
Dihydrocamphoron, siehe: *Methylisopropylcyclopentanon.*
Dihydrocamphoronsäure, siehe: *Isopropylmethylcyclopentanoncarbonsäure.*
Dihydrocarvestrenol (Perkin, Tattersall) 1409.
Dihydrocarvilxanthogenamid (Kasperowicz) 1205.
Dihydrochinoline (Blaise, Maire) 974.
Dihydrodicycloeksantalol (Semmler, Bode) 1330.
Dihydrodicycloeksantalsäure (Semmler, Bode) 1330.
Dihydrofenchen (Kondakow) 165.
Dihydroindanthren, siehe: *Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin.*
Dihydromyristicin (Richter) 1742.
Dihydromyrtensäure (Semmler, Bartelt) 1411.
Dihydrophthalsäure (Abati, Minerva) 887. — Anhydrid, Leitfähigkeit (Abati) 886. — hexasubstituierte (Guareschi) 458. — optisch-aktive (Neville) 565.
Dihydropinylamin und Derivate (Tilden, Shepheard) 252.
Dihydropulegenon, siehe: *Methylisopropylcyclopentanon.*
Dihydropulegoncarbonsäure, siehe: *Isopropylmethylcyclopentanoncarbonsäure.*
Dihydroterephthalsäure, siehe: *Cyclohexadiendicarbonsäure.*
Dihydrotetrazin (Bülow) 280; (Curtius, Darapsky etc.) 1026. 1802.
Dihydrotetrazindicarbonsäure (Curtius, Darapsky etc.) 1026.
Dihydrotetrazine (Stollé) 1055.
Dihydroxanthoxylin (Gordin) 169.
Dihydroxylol (Rupe, Lotz) 255.

Diiminodichinoyl (Henle) 718.
Diisoamylacetaldehyd (Sommelet) 874.
Diisoamylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287.
Diisoamylaminoäthanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1864*.
Diisoamylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Diisoamylessigsäure (Sommelet) 874.
Diisoantipyrinäthylendiamin (Michaelis) 1051.
Diisoantipyrylamin (Michaelis) 1052.
Diisoantipyrylsulfoharnstoff (Michaelis) 1051.
Diisobutylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287.
Diisobutylaminoäthanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1864*.
Diisopropenyl, Di- u. Tetrabromid (Courtot) 96.
Diisopropylaminoäthanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1864*.
Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltisalze (Werner, Dawe) 1114.
Dijodbutan (v. Braun, Beschke) 828.
Dijoddiphenyltetrachlorid (Werner) 245.
Dijodnitrobenzol (Körner, Contardi) 541.
Dijodosodiphenyl u. Acetat (Werner) 245.
Dijodphenylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 837.
Dijodthiophen (Werner) 244.
Dijodtyrosin (Henze) 1140.
Diketocinnamyldiäthylhexahydropyrimidin u. Diacetylverb. (Burrows, Keane) 1270.
Diketohydrinden, Einw. von $CHCl_3$ und Alkoholat (Kötz, Zörnig) 229. — Mercurichlorid- u. -hydroxydverbb. (Peters) 738.
Diketone, Anw. zur Bldg. von Pyrrolen (Borsche, Fels) 171. — Einw. auf Diamine (Thiele, Steimmig) 1188. — Einw. v. H_2S (Fromm, Ziersch) 20. — Synthese (Tschugajew) 707.
Diketophenyldiäthylhexahydropyrimidin u. Diacetylverb. (Burrows, Keane) 1270.
Diketopimelinsäure (Gault) 826. — und Derivv. (Blaise, Gault) 1183.
Diketopiperazine, Stereochemie (Fischer, E., Raske) 120. 900.
Diketostearinsäure u. Dioxim (Goldsobel) 916*.
Diketotetramethyldicyclohexan u. Disemicarbazon (Crossley, Renouf) 1038.
Dilactid (Jungfleisch, Godchot) 1815.
Dilaurin (Grün, Schacht) 1778.
Dilaurochlorhydrin (Grün, Theimer) 1781.
Dimethoxyaminophenol u. Benzoat der Benzoylverb. (Fabinyi, Széki) 87.
Dimethoxybenzaldehyd (Kauffmann) 1116.
Dimethoxybenzhydrol, siehe: *Leukobenzoveratrol.*
Dimethoxybenzochinon (v. Kostanecki, Lampe) 261. — Oxim (Fabinyi, Széki) 87.
Dimethoxybenzophenon, feste Phasen (Vorländer) 1776. — s. auch: *Benzoresorcindimethyläther.*
Dimethoxybenzylamin (Juliusberg) 548.
Dimethoxycyanstilbendicarbonsäure (Gyr) 1258.
Dimethoxydiphenylsulfid (Mauthner) 80.
Dimethoxyfluorenon (Ullmann, Denzler) 847.
Dimethoxynaphthalin (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Dimethoxynaphthoflavanon u. Isonitrosoverb. (Bigler, v. Kostanecki) 265.
Dimethoxynaphthoflavonol (Bigler, v. Kostanecki) 266.
Dimethoxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Dimethoxynitrosophenol, siehe: *Dimethoxybenzochinon, Oxim.*
Dimethoxyphenylpentamethylendiamin (Scholtz, Wassermann) 1128.
Dimethoxyphthalsäure u. Anhydrid (Perkin, Weizmann) 407.
Dimethoxytoluylsäure (Perkin, Weizmann) 406.
Dimethoxytolylaldehyd u. Derivv. (Perkin, Weizmann) 406.
Dimethoxyxanthon (Ullmann, Denzler) 847.
Dimethylacetessigsäure, Amid (Meyer, H.) 1249. — Ester, Einw. v. NH_3 (Meyer, H.) 401.
Dimethylacetondicarbonsäure, Ester, Kondensation (Schroeter, Stassen) 1622.
Dimethylacrylsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Dimethyladipinsäure, Trennung von Isomeren (Crossley, Renouf) 289.
Dimethyläther, siehe: *Methyläther.*
Dimethylätherbrenzcatechincarbonsäure, Methylester (Praxmarer) 812.
Dimethyläthylacetessigsäure, siehe: *Dimethylhexanonsäure.*
Dimethyläthylendianilin (Fröhlich) 1080.
Dimethyläthylessigsäure (Braun, Kittel) 20.
Dimethyläthyloxybuttersäure (Braun, Kittel) 20.
Dimethylallylcarbinol u. Phenylurethan (Courtot) 96.
Dimethylamin, als dissoz. Mittel (Timmermans) 1007. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287. — Verh. zu Nesslers Reagens (Charitschkow) 1781. — V. im Regenwasser (Charitschkow) 1219.
Dimethylamindioxypyrimidin (Hoering) 1295*.

Dimethylaminoäthanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Dimethylaminoantipyrin, siehe: *Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon*. — Jodmethylat, siehe: *Phenyldimethyltrimethylammoniumjodidpyrazolon*.
Dimethylaminoazobenzol, feste Phasen (Vorländer) 1775. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Dimethylaminobenzalaceton (Sachs, Lewin) 84.
Dimethylaminobenzalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminonaphthol (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminophenol (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminobenzaldehyd (Sachs, Lewin) 84. — botan. Mikrochemie (Raciborski) 1596.
Dimethylaminobenzalphenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Dimethylaminobenzhydrol, Äthyläther (Willstätter, Goldmann) 45.
Dimethylaminobenzoesäure, Alkaminester, Anhydrid u. Chlorid (Farbwerke) 1365*. — Einw. von HNO_2 (Baudisch) 556.
Dimethylaminobenzophenonsulfosäure und Oxim (Willstätter, Goldmann) 45.
Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure u. Derivv. (Severin) 1119.
Dimethylaminocinnamalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminocinnamalaminophenol (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminocinnamalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminoindigo (Freund, Wirsing) 638.
Dimethylaminoisoantipyrin (Michaelis) 1051. — Physiologie (Kobert) 1805.
Dimethylaminomethylpentanol, Benzoylverb. (Chem. Fabrik Schering) 1650*.
Dimethylaminoparaxanthin, Verh. im Organismus (Forschbach, Weber) 833.
Dimethylaminophenanthrophenazoxoniumnitrat (Kehrmann, Winkelmann) 899.
Dimethylaminophenonaphthoxazon (Thorpe) 1337.
Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon, Jodhydrat (Nardelli, Paolini) 518*.
Dimethylaminophenylglycin und Nitril (Freund, Wirsing) 638.
Dimethylaminophenylnaphthylpropionsäure (Fosse) 117. 478.
Dimethylaminophenylphenylpropionsäure (Fosse) 478.
Dimethylaminophenylpropanol (Tiffeneau) 1201.
Dimethylaminozimtaldehyd (Möhlau, Adam) 107.
Dimethylamylcarbinol u. Chlorid (Muset) 1313.
Dimethylanilin, Nitrierung (Orton) 879. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation (Bamberger, Rudolf) 465. — Trennung von Anilin und Methylanilin (Badische) 1652*.
Dimethylanthracen (Lavaux) 167.
Dimethylazobenzolhydrazinsulfosäure (Troeger, Puttkammer) 804.
Dimethylazobenzolsulfosäure (Troeger, Puttkammer) 808.
Dimethylbarbitursäure, Affinitätskonst. (Wood) 589.
Dimethylbenzilsäure u. Derivv. (Gisiger) 86.
Dimethylbenzoesäure (Rupe, Lotz) 255.
Dimethylbenzoin (Gisiger) 86.
Dimethylbenzylamin, aminolytische Wrkg. (Goldschmidt) 1192.
Dimethylbenzylcarbonsäureisoxazol (Bülow, Desenniss) 553.
Dimethylbenzylcarbonsäurepyrazol (Bülow, Desenniss) 553.
Dimethylbernsteinsäureglykol (Henry) 705.
Dimethylbicycloheptan (Kondakow) 165.
Dimethylbrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Dimethylbromisopropenylessigsäure und Methylester (Blaise, Courtot) 99.
Dimethylbromphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethylbromvalerolacton (Blaise, Courtot) 99.
Dimethylbutandiol (Franke, Kohn) 627.
Dimethylbutantricarbonsäure (Henstock, Sprankling) 1401.
Dimethylbutyläthylen (Muset) 1313.
Dimethylcarbaminylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Dimethylchlorisopropenylbenzol (Auwers, Köckritz) 1588.
Dimethylchlorvinylbenzol (Auwers, Köckritz) 1588.
Dimethylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Dimethylcyclobutenolon (Schroeter, Stassen) 1623.
Dimethylcyclobutenoloncarbonsäure, Ester (Schroeter, Stassen) 1623.
Dimethylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Dimethylcyclohexanon (Isoglio) 409. — Einw. von C_6H_5MgBr (Kohler) 1540. — u. Semicarbazon (Blanc) 964.
Dimethyldiäthyldicyandihydrophthalsäure (Guareschi) 459.

Dimethyldiaminobutan u. Derivv. (Bewad) 281.
Dimethyldiaminohexan u. Derivv. (Bewad) 281.
Dimethyldiaminoxylol u. Derivv. (Morgan, Micklethwait) 1404.
Dimethyldianthrachinonyl (Badische) 680*; (Scholl) 1799.
Dimethyldibrombuttersäure, Dest. u. Ester (Blaise, Courtot) 99.
Dimethyldibromsäuren, Einw. auf Alkalicarbonate (Courtot) 96.
Dimethyldichloräthylbenzol (Auwers, Köckritz) 1582.
Dimethyldichlorisopropylbenzol (Auwers, Köckritz) 1583.
Dimethyldichlormethyloxydihydrobenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Dimethyldihydrobenzoesäure (Rupe, Lotz) 255.
Dimethyldihydrobenzol (Crossley, Renouf) 240; (Rupe, Lotz) 255.
Dimethyldihydrotetrazin (Wieland) 1680.
Dimethyldimethylaminoxanthin (Forschbach, Weber) 833. 1449.
Dimethyldinitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethyldinitrobutan, siehe: *Dinitrohexan*.
Dimethyldinitrohexan, siehe: *Dinitrooctan*.
Dimethyldioxyadipinsäure und Derivate (Fittig) 1621.
Dimethyldioxyglutarsäure, Derivv. (Fittig) 1619.
Dimethyldiphenylhydantil (Gabriel) 157.
Dimethyldipropyldicyandihydrophthalsäure (Guareschi) 459.
Dimethylglyoxim, Dibenzoat (Diels, Stern) 1733.
Dimethylglyoximperoxyd (Wieland) 1679.
Dimethylgranatanin (Willstätter, Veraguth) 1187.
Dimethylguanidin, V. im Harn (Achelis) 857.
Dimethylhexadilacton (Fittig) 1622.
Dimethylhexandiol u. Dibenzoat (Grignard) 1034.
Dimethylhexanonsäure (Braun, Kittel) 20.
Dimethylhexaoxylactonsäure (Fittig) 1622.
Dimethylhomobrenzcatechin (Perkin, Weizmann) 466.
Dimethylhydrazin, Sulfid (Peters) 1314.
Dimethylimidazol (Windaus) 1108. — Bldg. aus Glucose u. Acetaldehyd, u. Derivv. (Windaus) 101.
Dimethylisobutenylcarbinol (Courtot) 97.
Dimethylisopropenylcarbinol u. Phenylurethan (Courtot) 96.
Dimethylisopropylcarbinol (Henry) 1102. — Dehydratation u. Acetat (Henry) 1487.
Dimethylketen, Derivv. (Staudinger, Klever) 1260.
Dimethylketodihydrochinazolincarbonsäure (Bogert, Wiggin etc.) 976.
Dimethylketol, Kondens. mit Oxalestern (Diels, Stern) 1731. — u. Acetat (Higley) 1584.
Dimethylmaleinsäure, Imid, Salze (Ley, Werner) 886.
Dimethylmesidin (Bamberger, Rudolf) 464.
Dimethylmethylendianilin (Fröhlich) 1080.
Dimethylnaphthylsulfoniumchloroplatinat (Kehrmann, Duttenhöfer) 29.
Dimethylnitrobarbitursäure, Salze (Hantzsch) 1688.
Dimethyloläthylpyridin u. Derivv. (Löffler, Grosse) 1432.
Dimethyloxypyrrol u. Nitrosoverb. (Angeli, Marchetti) 1500.
Dimethylpentadien u. Dibromid (Courtot) 97.
Dimethylpentadilacton (Fittig) 1618.
Dimethylpentandiol (Franke, Kohn) 627.
Dimethylpentoxylactonsäure u. Derivate (Fittig) 1618.
Dimethylphendiol (Simon) 88.
Dimethylphenylacetaldehyd u. Semicarbazon (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Dimethylphenylbenzylcarbonsäurepyrazol (Bülow, Desenniss) 553.
Dimethylphenylbernsteinsäure (Blaise, Courtot) 100.
Dimethylphenylbernsteinsäurehemialdehyd u. Derivate (Blaise, Courtot) 100.
Dimethylphenylbrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 100.
Dimethylphenylbutenolid (Blaise, Courtot) 100.
Dimethylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazolon (Sachs, Alsleben) 970.
Dimethylphenyldibrombuttersäure (Blaise, Courtot) 100. — Einw. auf Alkalicarbonate (Courtot) 97.
Dimethylphenylendiamin, Einw. von HCN u. Formaldehyd (Freund, Wirsing) 688; von H_2SO_4 (Kauffmann) 1115.
Dimethylphenylessigsäure (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Dimethylphenylglykol (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Dimethylphenylhydantoin (Gabriel) 157.
Dimethylphenyloximinoketopropan (Borsche) 961.
Dimethylphenyloxybutyrolacton (Courtot) 97; (Blaise, Courtot) 100.
Dimethylphenyloxypyrazol, siehe: *Isoantipyrin*.
Dimethylphenylpropandiol (Franke, Kohn) 628.
Dimethylphenylsulfoniumchloroplatinat (Kehrmann, Duttenhöfer) 29.
Dimethylphloroglucin (Telle) 48.

Dimethylaminoäthanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1864*.
Dimethylaminoantipyrin, siehe: *Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon.* — Jodmethylat, siehe: *Phenyldimethyltrimethylammoniumjodidpyrazolon.*
Dimethylaminoazobenzol, feste Phasen (Vorländer) 1775. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Dimethylaminobenzalaceton (Sachs, Lewin) 34.
Dimethylaminobenzalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminonaphthol (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminophenol (Möhlau, Adam) 108.
Dimethylaminobenzalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminobenzaldehyd (Sachs, Lewin) 34. — botan. Mikrochemie (Raciborski) 1596.
Dimethylaminobenzalphenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Dimethylaminobenzhydrol, Äthyläther (Willstätter, Goldmann) 45.
Dimethylaminobenzoesäure, Alkaminester, Anhydrid u. Chlorid (Farbwerke) 1365*. — Einw. von HNO_2 (Baudisch) 556.
Dimethylaminobenzophenonsulfosäure und Oxim (Willstätter, Goldmann) 45.
Dimethylaminobenzoyldibrombenzoesäure u. Derivv. (Severin) 1119.
Dimethylaminocinnamalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminocinnamalaminophenol (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminocinnamalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 109.
Dimethylaminoindigo (Freund, Wirsi[ng]) 638.
Dimethylaminoisoantipyrin (Michaelis) 1[...] — Physiologie (Kobert) 1805.
Dimethylaminomethylpentanol, Ben[...] verb. (Chem. Fabrik Schering) 165[...]
Dimethylaminoparaxanthi[...]h. im [...] ganismus (Forschbach, [...] 83[...]
Dimethylaminophenanthr[...]xo[...] nitrat (Kehrmann, Wi[...]
Dimethylaminophenonaph[...] (Thorpe) 1337.
Dimethylaminophenyldim[...] Jodhydrat (Nardelli, P[...]
Dimethylaminophenylgly[...] (Freund, Wirsing) 638[...]
Dimethylaminophenylna[...] säure (Fosse) 117. 47[...]
Dimethylaminophenylph[...] (Fosse) 478.
Dimethylaminophenylpro[...] 1201.
Dimethylaminozimtaldehyd (Möhlau, Ad[am]) 107.
Dimethylamylcarbinol u. Chlorid (Ma[...]) 1818.
Dimethylanilin, Nitrierung (Orton) [...] — Oberflächenspannung (Renard, [...]) 1478. — Oxydation (Bamberger, [...]) 465. — Trennung von Anilin u. [Me]thylanilin (Badische) 1652*.
Dimethylanthracen (Lavaux) 167.
Dimethylazobenzolhydrazinsulfosäure (Troeger, Puttkammer) 804.
Dimethylazobenzolsulfosäure (Troeger, Puttkammer) 803.
Dimethylbarbitursäure, Affinitäts[...] (Wood) 589.
Dimethylbenzilsäure u. Derivv. (Gisiger) [...]
Dimethylbenzoesäure (Rupe, Lotz) [...]
Dimethylbenzoin (Gisiger) 36.
Dimethylbenzylamin, aminolytische W[...] (Goldschmidt) 1192.
Dimethylbenzylcarbonsäureisoxazol [...] low, Desenniss) 553.
Dimethylbenzylcarbonsäurepyrazol [...] low, Desenniss) 553.
Dimethylbernsteinsäureglykol (Henry) [...]
Dimethylbicycloheptan (Kondakow) [...]
Dimethylbrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Dimethylbromisopropenylessigsäure [...] Methylester (Blaise, Courtot) 99.
Dimethylbromphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethylbromvalerolacton (Blaise, Cou[rtot]) 99.
Dimethylbutandiol (Franke, Kohn) [...]
Dimethylbutantricarbonsäure (He[...] [S]prankling) 1401.
[Dim]ethylbutyläthylen (Muset) 1[...]
[Dim]ethylcarbaminylcyanonitro[...] [...]pyrazol (Sachs, Alslebe[n)...]
[Dim]ethylchlorisopropenylb[...] [...]ckritz) 1583.
[Dim]ethylchlorvinylben[...] [...]z) 1583.
[Dim]ethylcyanonitro[...] [Sa]chs, Alsleben[...]
[Dime]thylcyanvin[...] [...].
[Dime]thylcyclo[...] [...]) 1623.
[Dim]ethylcycl[...] [Sc]hroeter [...]
[Dime]thylcy[...] [...]3.

hyldiaminobutan u. Derivv. (Bewad)

hyldiaminohexan u. Derivv. (Bewad)

thyldiaminoxylol u. Derivv. (Morgan, klethwait) 1404.

thyldianthrachinonyl (Badische) 680*; holl) 1799.

thyldibrombuttersäure, Dest. u. Ester aise, Courtot) 99.

thyldibromsäuren, Einw. auf Alkali- bonate (Courtot) 96.

thyldichloräthylbenzol (Auwers, Köck- z) 1582.

ethyldichlorisopropylbenzol (Auwers, ickritz) 1583.

ethyldichlormethyloxydihydrobenzol uwers, Hessenland) 1582.

ethyldihydrobenzoesäure (Rupe, Lotz) 5.

ethyldihydrobenzol (Crossley, Renouf) 0; (Rupe, Lotz) 255.

ethyldihydrotetrazin (Wieland) 1680.

ethyldimethylaminoxanthin (Forsch- ach, Weber) 838. 1449.

nethyldinitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.

methyldinitrobutan, siehe: *Dinitrohexan*.

methyldinitrohexan, siehe: *Dinitrooctan*.

methyldioxyadipinsäure und Derivate (Fittig) 1621.

imethyldioxyglutarsäure, Derivv. (Fittig) 1619.

imethyldiphenylhydantil (Gabriel) 157.

imethyldipropyldicyandihydrophthal- säure (Guareschi) 459.

Dimethylglyoxim, Dibenzoat (Diels, Stern) 1783.

Dimethylglyoxi[illegible]xyd (Wieland) 1679.

Dimethylgran[illegible] Willstätter, Veraguth) 1187.

Dimethylgua[illegible]m Harn (Achelis) 857.

Dimethylhex[illegible]

Dimethylhex[illegible]ittig) 1622.

1034. [illegible]benzoat (Grignard)

Dimethylhex[illegible]

Dimethylhe[illegible]Braun, Kittel) 20.

Dimethylho[illegible]ure (*Fittig*) 1622.

[illegible]mann) 46[illegible]

Dimethylhy[illegible]hin (*Perkin*, Weiz-

[illegible] (Peters) 1314.

[illegible]

Dimethylketodihydrochinazolincarbon- säure (Bogert, Wiggin etc.) 976.

Dimethylketol, Kondens. mit Oxalestern (Diels, Stern) 1781. — u. Acetat (Higley) 1584.

Dimethylmaleinsäure, Imid, Salze (Ley, Werner) 886.

Dimethylmesidin (Bamberger, Rudolf) 464.

Dimethylmethylendianilin (Fröhlich) 1080.

Dimethylnaphthylsulfoniumchloroplatinat (Kehrmann, Duttenhöfer) 29.

Dimethylnitrobarbitursäure, Salze (Hantzsch) 1688.

Dimethyloläthylpyridin u. Derivv. (Löffler, Grosse) 1432.

Dimethyloxypyrrol u. Nitrosoverb. (Angeli, Marchetti) 1500.

Dimethylpentadien u. Dibromid (Courtot) 97.

Dimethylpentadilacton (Fittig) 1618.

Dimethylpentandiol (Franke, Kohn) 627.

Dimethylpentoxylactonsäure u. Derivate (Fittig) 1618.

Dimethylphendiol (Simon) 38.

Dimethylphenylacetaldehyd u. Semicarbazon (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.

Dimethylphenylbenzylcarbonsäurepyrazol (Bülow, Deseniss) 553.

Dimethylphenylbernsteinsäure (Blaise, Courtot) 100.

Dimethylphenylbernsteinsäurehemialdehyd u. Derivate (Blaise, Courtot) 100.

Dimethylphenylbrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 100.

Dimethylphenylbutenolid (Blaise, Courtot) 100.

Dimethylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.

Dimethylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazolon (Sachs, Alsleben) [illegible]

Dimethylphenyldibrombuttersäure (Blaise, Courtot) 100. — Einw. auf Alkalicarbonate (Courtot) 97.

Dimethylphenylendiamin, Einw. von HCN u. Formaldehyd (Freund, Wirsing) [illegible]; von H_2SO_4 (Kaufmann) [illegible]

Dimethylphenylessigsäure (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.

Dimethylphenylglykol (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.

Dimethylphenylhydantoin (Gabriel) 157.

Dimethylphenyl[illegible]propan (Borsche) 961.

Dimethylphenyl[illegible]butyrolacton (Courtot) 97; (Blaise, Courtot) 100.

Dimethylphenyl[illegible]pyrazol, siehe: *Isoa[illegible]pyrin*.

Dimethylphenylpropandiol (Franke, Kohn) 628.

Dimethylphenylsulfoniumchloroplatinat (Kehrmann, Duttenhöfer) 29.

Dimethylphloroglucin (Telle) 48.

Dimethylpimelinsäure, Anhydrid (Blanc) 964.
Dimethylpyrogallolcarbamat (Basler Chem. Fabrik) 1281*.
Dimethylpyrrol, Einw. von Chlf. (Plancher, Ponti) 1186.
Dimethylresorcylsäure (Richter) 1742.
Dimethylsalicylmalondiamid (Piutti) 1122.
Dimethylsulfat, Wrkg. von H-Ionen bei der Einw. von W. (Kremann) 1104.
Dimethylsulfid, Additionsprodd. (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Dimethylsulfon, Bldg. (Grandmougin) 46.
Dimethylsulfoxyd (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Dimethyltetrahydrobenzol (Crossley, Renouf) 240.
Dimethyltetramethylenoxyd (Henry) 708.
Dimethyltetronsäure (Benary) 1250.
Dimethyltoluidin, Einw. von Ni (Carrasco, Padoa) 571. — Oxydation (Bamberger) 465.
Dimethyltolylcarbinol (Tiffeneau) 1202.
Dimethyltolyltrinitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Dimethyltriazen (Dimroth) 89.
Dimethyltrimethylendianilin (Fröhlich) 1081.
Dimethyluracil, Affinitätskonst. (Wood) 589.
Dimethylxylidin (Bamberger, Rudolf) 465.
Dimethylzimtsäure u. Methylester (Schroeter) 1627.
Dimyristin (Grün, Theimer) 1780. — und Verb. mit Myristinsäure (Grün, Schacht) 1778.
Dimyristochlorhydrin (Grün, Theimer) 1780.
Dinaphtholcarbinol (Betti, Mundici) 965.
Dinaphtholmethan (Betti, Mundici) 966.
Dinaphthopyrylbenzoylaceton (Fosse) 116.
Dinaphthopyrylcyanessigsäure, Ester (Fosse) 116.
Dinaphthopyrylessigsäure (Fosse) 116.
Dinaphthopyrylmalonsäure (Fosse) 116.
Dinaphthyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Dinaphthylpentamethylendiamin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Dinitrile, Einw. von Amylnitrit (Lublin) 470; (v. Meyer) 472.
Dinitroacetin (Vender) 1001.
Dinitroaminooxydiphenylamin, Acetylverb. (Meldola) 715.
Dinitroaminooxyphenylbenzylamin, Acetylverb. (Meldola) 715.
Dinitroaminophenol, Acetyl-, Benzoyl- u. Acetylbenzoylverb. (Reverdin) 104.
Dinitroanilin, Bldg. (Kym) 1631. — Reduktion mittels Na- u. NH_4-Sulfiden (Brand) 405.
Dinitroazodistilbendisulfosäure (Green, Crosland) 257.
Dinitroazostilbendisulfosäure (Green, Crosland) 257.
Dinitroazotoluol (Ullmann, Panchaud) 173.
Dinitrobenzol, Farbrk. mit reduzierenden Zuckerarten (Chavassieu, Morel) 509. — Gleichgewicht mit Anilin (Kremann) 1258. — Reduktion mittels Na- u. NH_4-Sulfiden (Brand) 404.
Dinitrobenzylacetylaceton (Mech) 245.
Dinitrobromamylbenzol (Gledisch) 463.
Dinitrochinolin (Kaufmann, Decker) 51.
Dinitrocyclooctencarbonsäure (Alexander) 1796.
Dinitrodiäthoxydiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze (Werner) 1118.
Dinitrodiaminodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodianilinodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodibromanilin (Körner, Contardi) 542.
Dinitrodibrombenzol (Körner, Contardi) 542.
Dinitrodichlordiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodimethoxydiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodimethoxynaphthalin (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Dinitrodioxydiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Dinitrodipyridindiamminkobaltisalze (Werner) 1113.
Dinitroditolyl (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Dinitroformin (Vender) 1001.
Dinitroglycerin (Zentrallstelle f. wiss.-techn. Unterss.) 439*.
Dinitrohexan, sym. tert. (Bewad) 231.
Dinitrokohlenwasserstoffe, primäre, Darst. (Ponzio) 154. — s. auch: *Dinitroparaffine*.
Dinitrokresol, isomere Salze (Hantzsch) 383.
Dinitronaphthochinolin (Hepner) 637.
Dinitronaphtholaldehyd (Francis) 105.
Dinitronaphthylamin, Bldg. (Kym) 1631.
Dinitrooctan, sym. tert. (Bewad) 231.
Dinitrooxyäthylmethylbenzimidazol (Meldola) 715.
Dinitrooxybenzylmethylbenzimidazol (Meldola) 715.
Dinitrooxynaphthacenchinon und Acetylverb. (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Dinitrooxynaphthylmethylbenzimidazol (Meldola) 715.
Dinitrooxynitrophenylmethylbenzimidazol (Meldola) 716.
Dinitrooxyphenylmethylbenzimidazol (Meldola) 715.
Dinitroparaffine, farbige u. farblose Salze (Hantzsch) 1689. — sym. tertiäre (Bewad) 230. — s. auch: *Dinitrokohlenwasserstoffe*.

Dinitrophenol, Einw. v. Harnstoff (Kym) 1681. — isomere Salze (Hantzsch) 882.
Dinitrophenylbuttersäure (Schroeter) 1627.
Dinitrophenylmercaptan (Hinsberg) 468.
Dinitrophenylmethylpyrazolon, siehe: *Pikrolonsäure*.
Dinitrophenylnaphtylendiamin (Kaufler) 1127.
Dinitrophenylpentamethylendiamin (Scholtz, Wassermann) 1128.
Dinitrophenylrhodanid (Hinsberg) 468.
Dinitrophenylthioglykolsäure u. Methylester (Friedländer, Chwala) 1792.
Dinitrophenyltriazoloncarbonsäure, Methylester (Dimroth, Aickelin) 849.
Dinitroprehnitol (Auwers, Köckritz) 1585.
Dinitrosalze (Hantzsch) 1691.
Dinitrosoindol (Angeli, Marchetti) 1548.
Dinitrosostilbendisulfosäure (Green, Crosland) 257.
Dinitrotoluidin, Acetylverb. (Farbenfabr.) 1608*. — Bldg. (Kym) 1681.
Dinitrotoluol, Reduktion mittels Na- u. NH_4-Sulfiden (Brand) 405. — Überführ. in Chlormethoxybenzoesäure (Ullmann, Panchaud) 173.
Dinitrotolyläther (Cook) 545.
Dinitrotribrombenzol (Körner, Contardi) 542.
Dinitrotruxillsäure u. Ester (Jessen) 247.
Dinitroxylol, Bld. aus Dihydroxylol (Rupe, Lotz) 255.
Dionin, Einfluß auf die Magensaftbldg. (Pewsner) 576.
Diosphenol (Semmler) 844.
Dioxyäthyldiketopiperazin (Fischer, E., Blumenthal) 714.
Dioxyäthylen u. Derivv. (Padernò, Spallino) 1103.
Dioxyaminoanthrachinonsulfosäure (Schultz, Erber) 111.
Dioxyanthrachinon, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 669. — u. Derivv. (Frobenius, Hepp) 1208.
Dioxybenzochinon, Einw. auf salzsaures Phenylnaphthylendiamin (Kehrmann, Prager) 1436. — Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Dioxybenzochinonbisdiazoanhydrid u. Derivate (Henle) 718.
Dioxybenzochinonbistriazen (Henle) 718.
Dioxybenzole, Methylenverbb. (Luther) 547.
Dioxybenzophenon, Dibenzoat (Vorländer) 1776. — s. auch: *Benzoresorcin*.
Dioxybenzylanilin (Bischoff, Fröhlich) 154.
Dioxybenzylanisidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Dioxybenzylphenetidin (Bischoff, Fröhlich) 156.
Dioxybenzyltoluidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Dioxychindolin u. Derivate (Fichter, Boehringer) 119.
Dioxydiacetophenon, Bisphenylhydrazon (Henle) 960.
Dioxydibenzophenon, Bisphenylhydrazon (Henle) 960.
Dioxydihydrosantalol (Semmler, Bode) 1328.
Dioxydinitrotruxillsäure u. Ester (Jessen) 247.
Dioxydiphenylsulfosäuren (Moir) 844.
Dioxyfluoren (Schmidt, Mezger) 166.
Dioxygadinsäure (Bull) 54.
Dioxyglutarsäure u. Salze (Kiliani, Matthes) 1316.
Dioxyguanidin (Wieland, Bauer) 1688.
Dioxymethoxyphthalophenon (Perkin, Robinson) 817.
Dioxynaphthacenchinon und Acetylverb. (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Dioxynaphthacenchinonsulfosäure (Bentley, Friedl etc.) 1421.
Dioxynaphthalin (Bentley, Robinson etc.) 1120. — amphi-, Diacetylverb. u. Dimethyläther (Willstätter, Parnas) 1497. — Neutralisierung (Koritschoner) 1542.
Dioxynaphthoflavonol (Bigler, v. Kostanecki) 265.
Dioxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Dioxynaphthylcyanacetylharnstoff (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Dioxypalmitinsäure (Brill) 54.
Dioxyphellandren (Clover) 1795.
Dioxypimelinsäure (Blaise, Gault) 1183.
Dioxypropantricarbonsäure (Kiliani, Matthes) 1316.
Dioxypropylmalonsäure, Derivv. (Leuchs, Splettstösser) 585.
Dioxystearinsäure u. Derivv. (Grün) 536.
Dioxyterephthalsäure (Brunner) 1406.
Dioxytetramethyldicyclohexan u. Derivv. (Crossley, Renouf) 1038.
Dioxytriphenylmethandicarbonsäure (Mascarelli, Martinelli) 1323.
Dioxyxanthon, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.
Dipenten (Wallach) 162. 891; (Semmler) 964. — magnet. Drehung (Brühl) 1124. — Siedepunkt (Semmler) 568.
Dipentendihydrochlorid (Kondakow, Schindelmeiser) 1125. — Nachweis neben Terpinendihydrochlorid (Wallach) 163.
Dipeptide, fermentative Spaltung (Euler) 1819.
Diphenetidinmethylmethan, Äthoxyphenylsuccindiamid und Bernsteinsäureester (Rossi) 1045.
Diphenetidylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 337.
Diphenetoldisulfosäure (Moir) 844.
Diphenetolsulfosäure (Moir) 344.

Diphenol, siehe: *Dioxydiphenyl.*
Diphenoxyhexan (v. Braun, Müller) 277.
Diphenoxyphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Diphenyl (Mannich) 565. — katalyt. Reduktion (Ipatiew) 1721. — räuml. Auffassung v. Derivv. (Kaufler) 1126.
Diphenylacetaldehyd (Sommelet) 874.
Diphenyladipinsäure, Vergleich mit Truxillsäure u. Derivv. (Jessen) 248.
Diphenyläthoxymethylcarbinol (Sommelet) 872.
Diphenyläthylacetaldehyd, siehe: *Diphenylbutanal.*
Diphenyläthylen (Tiffeneau) 1579.
Diphenyläthylenjodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Diphenyläthylimidoxanthid, Krystallform (Poggenpohl) 1205.
Diphenylamin, Einw. von Diphenyloxalat (Bischoff, Fröhlich) 156; von H_2O_2 (Uschakow) 466. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287.
Diphenylaminotriazol (Dimroth, Frisoni etc.) 115.
Diphenylanilinotriazol (Busch) 481.
Diphenylanilodihydrotriazol in der Mikrochemie (Visser) 802.
Diphenylbenzamid (Butler) 106.
Diphenylbenzidin (Uschakow) 466.
Diphenylbenzofurfuran und Polymeres (Guyot, Catel) 478.
Diphenylbenzol (Mannich) 565.
Diphenylbenzoylaminoguanidin (Busch) 480. 481.
Diphenylbenzoyltriazol (Dimroth, Frisoni) 115.
Diphenylbenzylamin (Meunier, Desparmet) 1101.
Diphenylbispyrazol (Stoermer, Martinsen) 1836.
Diphenylbiuret (Schiff) 954.
Diphenylbornylimidoxanthid (Moltschanow) 1205.
Diphenylbrommethan (Montagne) 477.
Diphenylbromstyryltriazol (Dimroth, Frisoni etc.) 115.
Diphenylbutanol u. Semicarbazon (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Diphenylbutyrophenon (Kohler) 560.
Diphenylchlormethan (Montagne) 477.
Diphenylcyclohexenon (Kohler) 1541.
Diphenyldicyclohexan (Döbner, Schmidt) 585.
Diphenyldioximinodiketopiperazin (Dimroth, Taub) 118.
Diphenyldisulfid, Bldg. (Francis) 105.
Diphenylen . . ., siehe auch: *Fluoren* . . .
Diphenylendiaminothiosulfosäure, Farbstoff mit Hydrochinonthiosulfosäure (Badische) 778*.
Diphenylenglykolsäure u. Derivv. (Schmidt, Mezger) 167.
Diphenylessigsäure (Staudinger) 1259.
Diphenylglyoximsuperoxyd (Wieland) 1678.
Diphenylharnstoff, Bldg. (Abati, Gallo) 246.
Diphenylhydantil (Gabriel) 157.
Diphenyliminophenylthiazolin (v. Walther) 1500.
Diphenyliminotolylthiazolin (v. Walther) 1501.
Diphenylisoallitursäure, siehe: *Diphenylhydantil.*
Diphenyljodoniumtartrat (Přibram) 1402.
Diphenylketen, Derivv. (Staudinger) 1259.
Diphenylketon, siehe: *Benzophenon.*
Diphenylketotetrahydrotriazinthiol u. Disulfid (Busch, Meussdörffer) 1191.
Diphenylmethylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Diphenylmethylendiamin (Bischoff, Fröhlich) 154.
Diphenylmethylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1886.
Diphenylnaphthylaminoguanidin (Busch) 481.
Diphenyloxypropan u. HCl-Ester (Tiffeneau) 1579.
Diphenyloxythiazolin (v. Walther, Greifenhagen) 1501.
Diphenylphenylhydrazopyrazolon (Walther) 1492.
Diphenylphthalazin (Guyot, Catel) 474.
Diphenylphthalid, Anilid (Meyer, Lange) 1418.
Diphenylpropinol (Brachin) 562.
Diphenylpropiophenon (Kohler) 560.
Diphenylpropylamin (Henrich) 1418.
Diphenylpyrazolonazophenylendiaminazoacetessigsäure, Ester (Bülow, Busse) 103.
Diphenylpyrazolonazophenylendiaminazophenylmethylpyrazolon (Bülow, Busse) 102.
Diphenylpyrazolonimin (Moureu, Lazennec) 738.
Diphenylpyridylcarbinol und Derivate (Tschirch, Wolff) 816.
Diphenylstyryltriazol u. Dibromid (Dimroth, Frisoni) 115.
Diphenylsulfid (Mauthner) 29.
Diphenylsulfon (Mauthner) 29.
Diphenylsulfoxyd (Herrmann) 108.
Diphenyltetrazoliumcarbonsäure, äthylschwefelsaurer Ester (Heller) 739.
Diphenylthiosemicarbazidessigsäure und Derivate (Busch, Meussdörffer) 1190.
Diphenylthiothiazolin (v. Walther) 1501.
Diphenyltriazolazoacetophenon u. Derivv. (Dimroth, Frisoni etc.) 115.
Diphenyltriazolazobenzoylessigsäure, Ester (Dimroth, Frisoni etc.) 115.

Diphenyltriazolcarbonsäure, Hydrazid u. Azid (Dimroth, Frisoni etc.) 115.
Diphenyltricyclooctan (Döbner, Schmidt) 534.
Diphthalidendimethyläther (Gabriel) 554.
Dipiperidodipropyläther (Gabriel, Colman) 826.
Dipropionyl, Bldg. (Tschugajew) 707.
Dipropyläther, siehe: *Propyläther*.
Dipropylammoniumjodid, Einw. von Cl (Werner) 245.
Dipropylchinolin, Pikrat u. Chromat (Van Horn) 285.
Dipropylendiamindiamminkobaltisalze (Werner, Dawe) 1114.
Dipropylmalonaminsäure, Ester (Chem. Fabr. Schering) 1282*.
Dipropylthiodioxypyrimidin (Merck) 1648*.
Direktgelb, Redukt. (Green, Crosland) 257.
Diresorcinpyromellitoin, siehe: *Trioxyxanthylbenzolcarboxylactondicarbonsäure*.
Dis . . ., siehe auch: *Bis* . . .
Disaccharid aus Amygdalin (Auld) 1698.
Disalicylamid u. Dibenzoylverb. (Mc Connan) 1199.
Disalicylmalondiamid (Piutti) 1122.
Disalicyloxamid (Piutti) 1122.
Disazodistilbendisulfosäure (Green, Crosland) 257.
Disazofarbstoffe, Baumwolle direkt färbende (Farbenfabr.) 596*.
Dispersion, anomale der Rotationspolarisation (Drepper) 1238.
Dissoziation, endotherme u. exotherme (Van Laar) 442. — u. Reaktionsfähigkeit (Timmermans) 1006. — siehe auch: *Elektrolyte* u. *Ionisation*.
Dissoziationsmittel, organ. (Walden) 1611.
Dissoziationstemperatur in heterogenen Systemen (Brill) 863.
Dissoziationswärmen in organ. Lösungsmitteln (Walden) 1611.
Distearin (Grün, Theimer) 1780. — und Derivate (Grün, Schacht) 1777.
Distearochlorhydrin (Grün, Theimer) 1780. 1781.
Dithiocarbondiglykolsäure(Holmberg)1491.
Dithiodiglykolsäure (Ulpiani, Chieffi) 36.
Dithiodimilchsäure (Ulpiani, Chieffi) 36.
Dithioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Dithionsäure, Mesohydrie (Oddo) 623.
Dithioxanthoxalanil (Ruhemann) 1136.
Ditoluidinopentan, siehe: *Pentamethylenditoluidin*.
Ditolyl (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Ditolyläthylen (Stoermer) 816.
Ditolyläthylthioharnstoff(Blumenfeld)1789.
Ditolylazotoluol (Ehrenpreis) 1789.
Ditolylbenzoylaminoguanidin (Busch) 481.
Ditolylmethan (Stoermer) 816.
Ditolylpentamethylendiamin, siehe: *Pentamethylenditoluidin*.
Ditolylsulfid (Mauthner) 29.
Ditolylthioharnstoff (v. Braun, Beschke) 387.
Divalerylmethylaminodimethyläthylcarbinol (Riedel) 1002*.
Divalerylweinsäure, Diamylester (Rosanoff) 864.
Dixanthyl (Fosse) 116.
Dixylidilaconitsäure (Ruhemann) 741.
Dixylylpentamethylendiamin (Scholtz, Wassermann) 1124.
Dixylylthioharnstoff(v. Braun, Beschke) 387.
Dodekabromnonaoxytrixanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 551.
Dodekahydrotriphenylen (Mannich) 563. 564.
Dodekajodnonaoxytrixanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 551.
Döglingssäure (Bull) 54.
Doppelbindung, Bromaddition (Bauer, Moser) 1127. — Einw. auf Absorptionsspektrum u. opt. Drehung (Stewart) 1181.
Doppelcyanide, Konstit. (Hofmann, Bugge) 1740.
Dorschleberöl, Trennung der Fettsäuren (Bull) 54.
Drainwasser, siehe: *Wasser der Drainage*.
Drehmoment, molekular. bei enantiotroper Umwandlung (Lehmann) 338.
Drehung, optische (Rosanoff) 864; (Wallerant) 1477; App. zur Messung (Twyman) 1374; Bez. zum Absorptionsspektrum (Stewart) 1181; Einfl. von Lösungsmitteln (Patterson, Mc Millan) 1480; (Fröhlich, Wedekind) 1789; in Lsgg. (Patterson, Thomson) 1877; Steigerung u. Umkehrung (Grossmann) 460; Umkehrung nach Walden (Fischer, E.) 876; (Wegscheider, Frankl) 1675; Umwandlung in die entgegengesetzte (Nernst) 688; Wrkg. des Ersatzes von Phenyl durch Phenetyl (Wedekind, Fröhlich) 1251.
Dreifarbenphotographie, s.: *Photographie in drei Farben*.
Drogen, narkotische, Wertbest. (Matthes, Rammstedt) 1812.
Druck, Messung (Hering, Paschen) 201. — u. chem. Änderung (Spring) 1388. — osmotischer, u. kinetische Theorie (Lowry) 1376; u. Oberflächenspannung (Battelli, Stefanini) 1299.
Druckformen (Neue photogr. Ges.) 488*.
Drüsen (Asher) 181. — der Nebennieren, akt. Prinzip (Vanderkleed) 487.
Düngemittel, Best. der Phosphorsäure (Mach) 1457; der Rohfaser (Pellet) 1287.
Düngung, Einfl. auf Roggensamen (Sante de Grazia, Caldieri) 656. — mit dem Schlamm des Hanfröstens (Calabrese)

656. — mit Dicyandiamid (Perotti) 1341. — mit Gründüngungspflanzen, Rübenkraut u. Salpeter (Schneidewind, Meyer etc.) 748.
Dulcit, Bldg. (Neuberg, Marx) 1821. — Einw. von Ozon (Harries, Langheld) 1546.
Dulong-Petitsches Gesetz (Rohland) 685.
Dumalit (Loewinson-Lessing) 1147.
Duploacetylacetonpentaoxytrisulfid (Fromm, Ziersch) 21.
Duploacetylacetontetraoxytrisulfid (Fromm, Ziersch) 21.
Duploacetylacetontetrasulfid (Fromm, Ziersch) 20.
Duploacetylacetontrioxytrisulfid (Fromm, Ziersch) 21.
Duplodimethylacetylacetontetraoxytetrasulfid (Fromm, Ziersch) 21.
Duplodimethylacetylacetontetrasulfid (Fromm, Ziersch) 20.
Duplomethylacetylacetonoxytrisulfid (Fromm, Ziersch) 20.
Duplomethylacetylacetontrioxytrisulfid (Fromm, Ziersch) 21.
Duplomethylacetylacetontrisulfid (Fromm, Ziersch) 20.
Dypnon, Oxime, stereoisom. (Henrich) 1418.
Dyspnoe, Eiweißzers. (Voit) 1558. — und Blutfarbstoff (Saito) 1590.
Dysprosium, At.-Gew. (Urbain, Demenitroux) 10; (Hinrichs) 612. — V. in Fluorit (Urbain) 889.
Dysprosiumsulfat (Urbain, Demenitroux) 10.

Edestin der Gerste (Prior) 807.
Effektkohlen, Banden im Spektrum (Rösch) 396.
Eichenholzextrakt, Bewertung (Wislicenus) 848.
Eier, Säurebldg. (Loeb) 181. — Konservierung (de Loverdo) 746; (Garantol) 918*.
Eiereiweiß, siehe: *Ovalbumin.*
Eintauchrefraktometer, s: *Refraktometer.*
Einwicklung, schraubenförmige, von Krystallen (Wallerant) 460.
Eis, Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Viscosität (Weinberg) 211. 1305.
Eisen, als Elektrode für Sammler (Edison) 1471*; (Faust) 1767. — als Titersubstanz für $KMnO_4$ (Kinder) 665. — Best. in der Tinte (Rothe, Hinrichsen) 850; in Eisenerzen (Lehnkering) 1458; 1640; (Müller) 992; 1458; (Kinder) 1459; von S (Barraud) 988; (Dussier) 989. — Best. von Ti (Gallo) 1600. — Einfluß von N (Braune) 593. — Einw. von fein verteiltem auf H_2O (Birnie) 1771. — elastische Konstanten u. Magnetisierung (Honda, Terada) 515. — Elektrometallurgie (Neuburger) 999. — elektromotorische Kraft (Richards, Behr) 1175; (Heyn) 1486. — Entfernung aus W. (Schlegel, Merkel) 1709; (Wernicke, Weldert) 1760. — galvanische Metallüberzüge (Schiele) 384*. — Legierungen mit As (Friedrich) 1729; mit Ni (Wedding) 999; (Smith) 1754; mit Ag (Petrenko) 1812; mit Zn (v. Vegesack) 620. — Martinprozeß (Naske) 1230. — mit hohem Cr-Gehalt, Analyse (Gall[illegible] 1221. — Nachweis im Wasser (Kl[illegible] 1512. — Rolle des Cu (Lipin) 851. — schmiedbares, Unters. des Gefüges (Heyn) 909. — System mit FeO, C, CO u. CO_2 (Schenck, Semiller etc.) 1614. — Trennung von Co durch KNO_2 (Funk) 668; von Ti u. Al (Magri, Ercolini) 1705; von Sn durch Elektrolyse (Puschin) 805. 1755. — Umwandlungswärmen (Hort) 1022. — von Uifak (Schwantke) 869. — V. von Cu (Wedding, Müller) 592. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564. — siehe auch: *Roheisen, Schweißeisen, Stahl etc.*
Eisen ..., siehe auch: *Ferri ...* u. *Ferro ...*
Eisenbeize, Best. der HCl (Eyer) 190.
Eisencarbid (Schenck, Semiller etc.) 1614.
Eisencarbonyl (Dewar, Jones) 1179.
Eisencyanverbindungen (Hofmann) 1571.
Eisenerze, Best. des Fe (Müller) 992. 1458; (Lehnkering) 1458. 1460; (Kinder) 1459. — Reduktion durch Gichtgase (Timm) 1471*.
Eisenfluorid (Deussen) 1554.
Eisengallustinte (Rothe, Hinrichsen) 4[illegible] 849; (Hinrichsen, Kedesdy) 1465. — siehe auch: *Tinte.*
Eisenglanz, Verwachsung mit Rutil (Baumhauer) 1145.
Eisenhütten, Abwasserreinigung (Nolte) 8[illegible].
Eisenpräparate (Traube, Wolffenstein) 1472*.
Eisenrichteritgneis (Belowsky) 1639.
Eisensalze, Einfluß auf Bakterien der Essiggärung (Rothenbach, Hoffmann) 1637.
Eisensulfid, lösliches (Konschegg, Malfatti) 148.
Eiter, V. von Glucothionsäure (Mandel, Levene) 1687.
Eiweiß, Abbau, im Darm (Cohnheim) 1549. in Kreatinin (Seemann) 1590; Ort im Organismus (Freund) 1591; Störung durch HCN (Loewy) 1845. — Assimilation (Inagaki) 832; im Organismus (Abderhalden, Baumann etc.) 1550. — aus Milch (Marsmann) 918*. — Best. des Tryptophans in Spaltprodd. (Levene, Rouiller) 1461; im Harn (Wassmuth) 180. — Bldg. von freiem N beim Ab- u. Aufbau (Krogh) 488. — der Nahrung

Abbau in der Leber (Freund, Toepfer) 55. — des Ricinus (Bruschi) 356. — Entfern. aus Blutserum (Michaelis, Rona) 356. — Ersatz durch Leim (Rona, Müller) 650. — jodiertes (Henze) 1140. — Resorption im Magen (Saalaskin) 1148. — Verdauung (Grimmer) 182. 1848; durch Papain (Jonescu) 360; im Magendarmkanal (London, Polowzowa) 126; (Abderhalden, Baumann etc.) 1540; u. Resorption im Magen des Hundes (Lang) 360. — Verwertung von abgebautem im Organismus (Abderhalden, Oppler) 1344. — V. von essigsäurelöslichem in Ascitesflüss. (Bretet) 57; von gel. in Faeces (Schloessmann) 138. — Wrkg. von Pepsin etc. auf Prodd. der peptischen Verdauung (Lawrow) 1148. — Zers. bei Atemnot (Voit) 1553. — u. Antitoxin (Hamburger) 745. — siehe auch: *Albumine, Peptone, Proteine etc.*

Eiweißstoffe (Hugounenq, Morel) 1055. — des Blutes (Howell) 486. — Einw. von Farbstoffen (Suida) 679. — Entstehung durch einen pathogenen Mikroorganismus (Galimard, Lacomme) 577. — Wärmewrkg. im Organismus (Falta, Grote) 1552.

Eiweißstoffwechsel (Abderhalden) 56; (Hämäläinen, Helme) 650. — erhöhter (Aronsohn) 1060.

Eksantalsäure (Semmler, Bode) 1327.

Elaidinsäure, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410.

Elateridin (v. Hemmelmayr) 47. — u. Acetylverb. (v. Hemmelmayr) 966.

Elaterin, Mol.-Gew. (Berg) 636. — u. Derivv. (v. Hemmelmayr) 47. 966.

Elaterinsäure (v. Hemmelmayr) 48; (Berg) 636. — Methylester u. Verb. mit Phenylhydrazin (v. Hemmelmayr) 966.

Elektrische Energie (Westman) 1477.

Elektrischer Ofen, siehe: *Ofen, elektr.*

Elektrizität, galvanische, Verursachung von chemischer Umsetzung u. Zerstörung (John) 1293. — Leitfähigkeit u. Wärmeleitfähigkeit (Koenigsberger) 1481. — Leitung in verd. Amalgamen (Skraupy) 1392. — Zerstreuung (Koenigsberger) 1009.

Elektrizitätswellen, Brechung in Fll. (Colley) 1303.

Elektroanalyse (Staehler) 585; (Fischer, A.) 585; (Foerster) 989. — mit Membran (Magri, Ercolini) 1705.

Elektrochemie (Dony) 207.

Elektroden (Gebr. Siemens & Co.) 1001*. — aus Fe oder Fe-O-Verbb. für Sammler (Edison) 1471*. — Einfluß bei der elektrolyt. Reduktion (Law) 340. — metallische für Bogenlampen (Ladoff, Mac Naughton) 1471*. — Rolle der Diffusion bei den Vorgängen (Hostelet) 385. — u. Ionisation von Salzdämpfen (Davidson) 1010.

Elektrolyse, Anwendung zur Metallbest. (Foerster) 62. — u. Elektronentheorie (Fournier d'Albe) 687.

Elektrolyte, amphotere (Lundén) 605; Affinitätskonstanten (Johnston) 410; (Cumming) 410; (Walker) 410. — Best. der Komplexmengen in geschmolzenen (Lorenz, Ruckstuhl) 387. — Beziehung zu Lecithin u. Cephaelin (Koch) 1665. — Diffusion (Durrant) 442; (Bruni, Vanzetti) 604. — Dissoziation von gesättigten Lsgg. (Van Laar) 1523. — Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsgg. von stark dissoziierten (Jahn) 1660. — Grenzschicht mit Metall, opt. u. elektr. Messungen (Müller, Koenigsberger) 925. — Leitfähigkeit (v. Hasslinger) 1524. — siehe auch: *Dissociation* u. *Ionisation*.

Elektrometer für stat. Ladungen (Wulf) 1609.

Elektronen (Traube) 785. 1087. — Einfluß der Temperatur (Becquerel) 1090. — Theorie u. Elektrolyse (Fournier d'Albe) 687. — Wanderungsgeschwindigkeit in Hg (Skraupy) 1392.

Elektronogen (de Kowalski) 864.

Elektroosmose, Anwendung zur Trennung u. Entwässerung (Farbwerke) 1517*.

Element, galvanisches, innerer Widerstand (Block) 1303; von Hellesen (Kaniewski) 207; von Daniell (Block) 1563; von Clark, elektromotor. Kraft (Nernst) 688. — siehe auch: *Ketten*.

Elementaranalyse, Absorptionsanalyse (Carrasco) 1454. — Anw. von Metallammoniumverbb. zur Best. der Halogene (Chablay) 990. — App. u. vereinfachte (Holde, Schlüter) 664. — App. zur Entw. von O (Seyewetz, Poizat) 922. — elektr. (Carrasco, Plancher) 299. — Reduktion von Kupferspiralen (Heydenreich) 299.

Elemente, als Ursache der Phosphorescenz von Mineralien (Urbain) 389. — Atomgewichte (Minet) 1087. — System, basiert auf Atomvolumina etc. (Monckman) 685. — periodisches System, Stellung des Te (Gutbier, Flury) 1087. — radioaktive, Zerfall (Hahn) 1377.

Elemi, Terpenöle (Clover) 1793.

Elemiöl (Schimmel & Co.) 1413.

Ellagsäure (Alpers) 573. — Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.

Emaillieren mit Erdalkaliphosphaten (Wagner) 1474*.

Emanation, siehe: *Radiumemanation etc.*

Embeliasäure (Brissemoret, Combes) 994.

Emeraldin (Nover) 802.

Emetin (Peroni) 1643.
Emodin, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 669. — Nachw. (Brissemoret, Combes) 994.
Emulsin, Einw. auf Raffinose (Neuberg) 1320. — Einw. von Amygdalin (Auld) 1698.
Emulsionen, Oberflächenspannung (Żłobicki) 1376.
Endiminotriazole (Busch) 481.
Energie (Zenghelis) 1087. — elektr. u. chem. (Westman) 1477.
Enstatit (Allen, Wright, Clement) 750.
Entfärbung mittels Kohle (Rosenthaler, Türk) 297.
Entfetten mit Benzin (Trotman) 772.
Entropie beim absol. Nullpunkt (Sackur) 1091.
Entwässerung mittels Elektroosmose (Farbwerke) 1475*. 1517*.
Entwickler, photographisch-alkalische, für Entw. bei vollem Tageslicht (Szilárd, Pásztor) 1475*. — photographische, Analyse (Macadie) 1644; mit H_2SO_3-Verbb. (Lumière, Seyewetz) 546.
Enzyme, siehe: *Fermente*. — fettspaltende, siehe auch: *Lipase*.
Eosin, anomale Dispersion der Lsgg. (Drepper) 1238. — Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098. — Trennung von Tartrazin (Lehmann) 861.
Epichlorhydrin, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Riedel) 1607*.
Epidot (Thomas) 986.
Erbinerde (Bettendorff) 1286. — Abscheidung (Haitinger, v. Lang) 1019.
Erbium (James) 1705. — Atomgewicht (Clarke etc.) 523.
Erbiumverbindungen, Phosphorescenz (de Kowalski, Garnier) 1723.
Erdalkalicarbonate, Einw. von C u. N (Kühling) 610.
Erdalkalijodate (Benedict) 67.
Erdalkalinitrite, Einw. von Alkylsulfaten (Rây, Neogi) 285. 704.
Erdalkalioxyde, Löslichkeit in ihren geschmolzenen Chloriden (Arndt) 696.
Erdalkalisalze, kolloidale u. gelatinöse (Chem. Werke Byk) 1469*.
Erdbeersaft (Juckenack, Büttner etc.) 985.
Erdbeersirup (Juckenack, Büttner etc.) 985.
Erdcoulometer (Haber, Liese) 83.
Erde, radioakt. Stoffe (Blanc) 1348.
Erden, seltene (Wyroubow, Verneuil) 216; (Esposito) 1662; Giftigkeit, Wrkg. auf Fermente (Hébert) 127; Wrkg. auf Gärungen (Hébert) 450; katalyt. (Barbieri, Volpino) 1529; Phosphorescenz (de Kowalski, Garnier) 1723; Spektren der Salze in Lösungsmitteln (Schaeffer) 1018; Trennung (Holmberg) 1808.
Erdmetalle, seltene, Ammoniumdoppelsalze (Wyroubow) 791; Bromate (James) 1705; der Yttriumgruppe, Trennung (Bettendorff) 1285; Mitreißen von Ammoniumoxalat durch die Oxalate; Atomgewichte (Baxter, Griffin) 459.
Erdöl, siehe: *Petroleum*.
Erdpech von Lagos (Höfer) 987.
Erepsin, V. im Pankreas (Vernon) 649. — u. Eiweißspaltung im Darm (Cohnheim) 1549.
Ergotin, Wrkg. auf Magen u. Darm (Meltzer, Auer) 416.
Ergotinin (Barger, Carr) 52. 1435; (Tanret) 53; (Barger, Dale) 279.
Ergotoxin (Barger, Dale) 279. — u. Derivv. (Barger, Carr) 53. 1435.
Erigeron canadensis (Rabak) 165.
Eriodictyon glutinosum (Mossler) 1208.
Eriodictyonon u. Derivate (Mossler) 1209.
Erlan (Slavik) 659.
Ernährung, bei frei gewählter Kost (Sundström) 650. — der Pflanzen, Rolle der Phosphorsäure (Balicka-Iwanowska) 1700. — Lehre (J. König) 126. — siehe auch: *Nähr* ... *u. Nahrung* ...
Erosan 581.
Erucasäure, Additionswärme von Br (Laginin, Kablukow) 410. — Glycerid (Fanto, Stritar) 1488.
Eruptivgesteine, Konstanz der Metallatome (Sommerfeldt) 753. — Krystallisationsfolge (Vogt) 659. — u. Eutektik (Loewinson-Lessing, Shemtschushny) 1218. — anchieutektische u. anchimonomineralische (Vogt) 1218. — Radioaktivität (Castorina) 987. — Umwandlung in Al-Phosphat durch physiol. Prodd. (Lacroix) 60. — vom Cap Verde (Chautard) 297.
Eruptivprodukte, Radioaktivität (Nasini, Levi) 296; (Scarpa) 1349. — V. von Bleiglanz (Zambonini) 297.
Erythrit, Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — natürlicher, Synthese (Lespieau) 948. — Vork. (Goris, Ronceray) 111.
Erythrosin, Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098. — Fluorescenz (Stark) 1526.
Erze, Aufschließung (Kingsley) 1293*. — Best. des Zn (Walker, Schreiber) 1076. — sulfidische, sulfatisierendes Rösten (Vondráček) 1292.
Essig, aus Wein, Best. von Mineralsäuren (Schidrowitz) 767; Walkererdeprobe zur Best. von Karamel (Dubois) 996. — Best. von Mineralsäuren (Ratcliff) 1226. — Herst. unter Anwendung von Metallsalzen (Verein der Spiritusfabrikanten) 918*. — Nachweis der empyreumat.

Substst. (Malacarne) 994. — von engl. Weingärung (Ratcliff) 1448.
Essigbakterien, siehe: *Bakterien der Essiggärung.*
Essigbildner, Kammerapp. (Lenze) 515. 912. 1158; (Heller) 677.
Essigsäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Ag-Salz, Einw. von CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1675. — Amid, Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — Anhydrid, Doppelsalze mit CdJ_2, CoJ_2 u. NaJ (Cambi) 1531; Einw. von N_2O_5 (Pictet, Khotinsky) 1246; von P_2O_5 (Diels, Meyerheim) 631; Verwendung bei Nitrierungen (Orton) 879. — basisches Bleisalz, Einfl. auf die Drehung der Saccharose (Bates, Blake) 1288. — Bleisalz, Einw. v. CO_2 (Altmann) 630. — Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 14. — Dampfdichte (Brill) 862. — Diffusionskoeffizient (Eucken) 1768. — ebullioskop. Konst. (Baume, Tsakalotos) 1092. — Einw. auf Methylorange (v. Szyszkowski) 1304. — Ester, Einw. von Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1247; von Na u. Na-Alkoholaten (Higley) 1582; Lösungsfähigkeit der Gemische mit W. für Hg-Salze (Herz, Anders) 618; Schmelzp. (Guttmann) 1664. — Methylester, elektr. Leitfähigkeit u. Verseifungsgeschwindigkeit (Sammis) 207. — Natriumuranylverb. (Johnsen) 1594. — Nitril, Doppelsalz $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot CH_3CN$ (Cambi) 1531; Lsg. von KJ (Walden) 1611; Lösungsfähigkeit für $AgNO_3$ (Scholl, Steinkopf) 457; Lösungswärme (Walden) 1380; Verbb. mit Metallhalogeniden (Thomas) 1248; Verb. mit $PtCl_4$ (Hofmann, Bugge) 1740; u. Ester, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation im Organismus (Dakin) 1804. — Tl-Salz (Clerici) 1850. — und Salze, mol. Siedepunktserhöhung (Beckmann) 22. — Verb. mit HBr (Tschitschibabin) 798. — volumetr. Best. (Duchemin, Criquebeuf) 1601. — siehe auch: *Acetyl ...*, *Diacetyl .... etc.*
Ester, aromatische, Einw. von PBr_5 u. PCl_5 (Autenrieth, Mühlinghaus) 957. — Best. in Whisky (Tolman, Trescot) 192. — Bldg. aus Salzen u. Alkylhalogen (Wegscheider, Frankl) 1671. — Hydrolyse durch Pankreassaft, Einfl. der Galle (Loevenhart, Souder) 1342. — Gleichgewicht bei der Bldg. (Berthelot) 235. — Konstit. u. Körperfarbe (Kauffmann) 1116. — Umwandlung in Diäther (Sommelet) 873. — ungesättigte, katalyt. Hydrierung (Darzens) 1181.
Estoral (Zernik) 1066.
Estrichgips, Bldg. in einer Ammoniaksodafabrik (Rohland) 139; (D'Ans) 1160. — siehe auch: *Calciumsulfat.*
Euchinin, Jodhydrat 1449.
Euchronreaktion (Mannich) 564.
Eucol 1449. — s. auch: *Guajacol, Acetat.*
Eudiometer, Umwandlung in Grisoumeter (Gréhant) 422. 1510.
Eugatol (Kreis) 590.
Euphorbiumharz, physiol. Wrkg. (Pénières) 577.
Euphthalmin, Einfluß auf die Magensaftbildung (Pewsner) 576.
Europium, Abscheidung (Haitinger, v. Lang) 1019. — Atomgew. (Clarke etc.) 528. — V. in Sternen (Lunt) 1728.
Eutektik u. Porphyrstruktur (Loewinson-Lessing, Shemtschushny) 1217.
Euxanthon u. Dimethyläther (Ullmann, Panchaud) 172.
Explosionen, an Erdleitungen, H als Ursache (Bassett) 1244. — durch Staub (Peckham) 1604. — Grenzen in Gasgemischen (Teclu) 1769. — Potentiale bei hohen Drucken (Cassuto, Occhialini) 607. — registrier. Calorimeter (Hopkinson) 1754. — von Kohlenstaub u. Gasen (Engler) 1374.
Explosionsapparat (Teclu) 1561.
Extrakte, Darst. nach dem Druckverf. (Bruns) 58. — narkotische, siehe: *Narkotische Extrakte.*
Extraktion mit CS_2 (Chem. Fabrik Griesheim) 1711.
Extraktionsapparat (Docters Van Leeuwen) 1298; (Besemfelder, Schuler) 1517*.

Faeces, Best. der Trockensubstanz (Barnstein, Volhard) 290; von Trimethylamin (De Filippi) 195. — Gehalt an Bakterien (Klein) 414. — Nachw. von Blut (Schumm) 768. — Trocknen (Durig) 1752. — Unters. (Schumm) 378. — V. von gelöstem Eiweiß (Schloessmann) 138.
Fäden, Unterscheidung und Zählung in Geweben (Lecomte) 310.
Fällungen, siehe: *Niederschläge.*
Färben, von animal. Textilfasern (Suida) 677; (Gelmo, Suida) 853. — von Mineralien (Cornu) 658. — von Seide u. künstl. Faserstoffen (Beltzer) 1608. — Vorgang (Freundlich) 442.
Färberei (Reverdin) 1557. — salpetrige S. im Wasser (Ristenpart) 1603.
Färbevermögen u. chinoide Konstitution (Binz, Schroeter) 318.
Färbung, der Indicatoren (Schoorl) 300. 502. 586. — Verhalten beim Abkühlen (Heiduschka) 572.
Farbe, Analyse des Pigmentes (Thomsen) 72. — Bezieh. zur Ionisation (Vignon)

942. 1775; zur Konstitution (Kauffmann) 226. 548. 942. 1116; (Silberrad) 549; (Green) 1121; (Hantzsch) 1693. — colorimetr. Messung d. Intensität (Hantzsch) 1694. — u. Hydratbildung (Jones, Uhler) 1242. — Veränderung bei konstitutiv unveränderl. Stoffen (Hantzsch, Glower) 226.

Farben (Potter) 1764*. — Analyse mit Öl gekochter (Dégoul) 425. — aus ZnS (Giband, Bang) 1768*; (Malzac) 1768*.

Farbfilter (Lehmann) 862.

Farblacke (Zacharias) 1000. — rote (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1003*; (Badische) 1003*.

Farbstoff, roter des Weines, siehe: *Önocyanin.*

Farbstoffe (Reverdin) 1557. — Adsorption durch Kohle (Rosenthaler, Türk) 297; (Rosenthaler) 298. — Einfl. von Salzen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit wss. Lsgg. (Bargellini, Mieli) 772. — Einw. auf Aminosäuren, Eiweißkörper, Anilin, Harnstoffe etc. (Suida) 678. — in Küpen färbende (Farbenfabr.) 774. — Metallempfindlichkeit (Großmann) 999. — Nachw. auf der Faser (Peltzer) 996. — natürliche (Marchlewski) 1260; Verschmelzen mit S (Wichelhaus) 679. — neue aus Gallocyaninen u. aromat. Aminosäuren (Farbw. Durand, Huguenin) 777*; der Naphthalinreihe (Farbenfabr.) 777*. — Trennung durch Diffusion (Lehmann) 861. — u. Indicatoren (Salm, Friedenthal) 1456.

Farinacinsäure u. Acetylverb. (Zopf) 1425.

Fasern, animalische, Färbung (Suida) 677; (Gelmo, Suida) 853. — künstliche (Thiele, Linkmeyer) 1472*.

Faserstoffe (Massot) 1557. — künstliche, Färben (Beltzer) 1603. — pflanzliche, Wasserdichtmachen u. Färben (Chem. Fabrik Flörsheim) 913*.

Faulbaum (Tunmann) 1056.

Fehlingsche Lösung, Darst. (Pellet) 71.

Feldspat (Wulff) 497. — Ba-haltiger (Strandmark) 1216. — einfache Krystalle u. Karlsbader Zwillinge (Neugebauer) 657. — s. auch: *Orthoklas.*

Felith (Hermann) 912.

Fenchanderivate, Nomenklatur (Kondakow) 165.

Fencholensäure u. Derivv. (Semmler, Bartelt) 109; (Semmler) 722.

Fencholensäurealkohol (Semmler, Bartelt) 109.

Fencholensäurelacton, Einw. von NaOH (Semmler, Bartelt) 109.

Fenchon (Semmler) 724. — u. Derivate (Wallach) 1746.

Ferment, Lambrusco (Pantanelli) 579. — lipolytisches des Ricinussamens (Hoyer) 646.

Fermente (Jacoby) 180. 358. 1636; (Vandevelde) 743. — anorgan. u. organ. (Bredig) 1278. — Best. im Mageninhalt (Blum, Fuld) 1751. — bulgarische, Einw. auf Milch (Bertrand, Weisweiller) 1277. — der Atmung (Stoklasa, Ernest etc.) 744. 1275. 1750. — der Pflanzen, Einw. auf Verdauung u. Ausnutzung der Nahrung (Ellenberger) 359. — der Placenta (Savarè) 488. — der Verdauung, Einw. von Lecithin (Küttner) 829. — des Fruchtkörpers von Fuligo varians (Schroeder) 486. — des Nucleinstoffwechsels (Schittenhelm, Schmid) 358. — des Pankreas (Mays) 1143. — diastatische, Wrkg. der Salze auf das Gärvermögen (Preti) 1751. — Einw. der alkal. Phosphate (Bokorny) 355. — Einw. von seltenen Erdverbb. (Hébert) 127. — fettspaltende (Fokin) 312. — glykolyt. der Pflanzen (Stoklasa) 828. 1141; (Stoklasa, Ernest etc.) 1141. — harnsäurezerstörende der Rinderniere u. Hundeleber (Wiechowski, Wiener) 1275. — hydrolysierende, Einfluß von A. (Schöndorff, Victorow) 1059. — intracelluläre. Wrkg. des Serums (Baer) 180. — lösliche, Best. durch Vanillinsalzsäure (Pozzi-Escot) 1641. — Löslichkeit u. Beziehung zu Lecithin u. Mastix (Michaelis, Rona) 1634. — nucleinspaltende von Cortinellus edodes (Kikkōji) 1340. — organ. (Bokorny) 831. — peptolytische (Abderhalden, Deetjen) 1552; Unters. (Schouten) 1342. — proteolyt., Wrkg. in Nahrungsmitteln (Grimmer) 1635; Wirksamkeit (Abderhalden, Koelker) 1548. — Schädigung durch Wärme. Einfluß von O (Jodlbauer) 1340. — tierische u. Hydrolyse der Ester (Loevenhart) 1843. — Verzuckerungsfähigkeit (Schneidewind, Meyer etc.) 743. — V. im Preßsaft von fettreichen Samen (Euler) 1339. — Wrkg. auf Glucoside u. Alkaloide (Gonnermann) 168. — s. auch: *Lab, Oxydasen, Peroxydasen, Lipase etc.*

Ferr . . ., siehe auch: *Eisen* . . .

Ferricyanwasserstoff, K-Salz, Einw. auf ammoniakal. Lsgg. von Metallsalzen (Grossmann) 588. — K-Salz, Reduktion durch Fe (Richards, Behr) 1176.

Ferrihumate (Aschan) 1146.

Ferrihydroxychlorid, Kryoskopie von kolloidalen Lsgg. (Malfitano, Michel) 395.

Ferrihydroxyd, kolloidales, Bldg. (Oechsner de Coninck) 1388; Darst. ohne Dialyse (Schweikert) 427. 998; u. Harnstoff (Dumanski) 1615. — Trennung von $Be(OH)_2$ (Parsons, Barnes) 67.

Ferrimolybdat, Hydrat (Schaller) 1454.
Ferrioxyd, kolloidales enthaltende Präparate (Kalle & Co.) 856*. — System mit Fe, C, CO u. CO_2 (Schenck, Semiller etc.) 1614.
Ferrisalze, Nachweis (Siboni) 760.
Ferrisulfid (Stokes) 1663.
Ferroammoniumsulfat, Einw. von NO (Manchot, Zechentmayer) 608.
Ferrocarbonat (Flügge) 916*.
Ferrochlorid, Absorption von NO (Kohlschütter, Kutscheroff) 1014. — Einw. von NO (Manchot, Zechentmayer) 609.
Ferrocyanwasserstoff, K-Salz (Coblentz) 604; Darst. (Fraenkel) 1011; Einw. auf ammoniakal. Lsgg. von Metallsalzen (Grossmann) 588; auf Diazoniumsalze (Ehrenpreis) 1789; Einw. von NO (Manchot, Zechentmayer) 609.
Ferroferrioxyd, schwarzes (Fireman) 1764*.
Ferroglutin (Zernik) 1066.
Ferronitrat, Absorption von NO (Kohlschütter, Kutscheroff) 1014.
Ferronitrosoverbindungen (Kohlschütter, Kutscheroff) 1014.
Ferrosalze, Einw. auf Cuprisalze (Herrmann) 1894. — Nachweis (Siboni) 760. — Titration mit Alkalihypojodit (Rupp, Horn) 587.
Ferrosilicium, Best. des Si (Jouve) 1221. — spez. Gew. u. Si-Gehalt (Rothe) 1459.
Ferrosulfat, Absorption von NO (Kohlschütter, Kutscheroff) 1014. — Einw. von Alkalisilicatlsgg. (Dollfus) 610; von NO (Manchot, Zechentmayer) 608. — Oxydation durch Chromsäure bei Ggw. von KJ (Miller) 1485. — Reduktion des $CuSO_4$ in NH_3-Lsg. (Herrmann) 1894.
Ferrosulfid (Stokes) 1663. — Löslichkeit (Weigel) 794.
Ferrotitan, Einw. von Cl (Vigouroux, Arrivant) 795.
Feste Phasen, Identifizierung (Hawley) 819.
Festoform (Zernik) 1065.
Fett, Best. unter Anwendung von CCl_4 (Vollrath) 1810. — siehe auch: *Milch u. Rahm, Fett.*
Fette (Bornemann) 1815. — Abscheidung aus Lsgg. in KW-stoffen durch W. (Winkelblech) 4. — Alkoholyse (Haller) 151. — Best. der Fettsäuren (Fahrion) 1757. — Extraktion aus feuchten Rohstoffen (Naßextraktion) 859*. — Extraktionsapp. (Fraps) 1086. — fermentat. Spaltung (Fokin) 312; (Hoyer) 646. — Gehalt an Cholesterin (Rakusin) 828. — Molekulargewichtsbest. (Normann) 1207. — Nachweis von $H_2S_2O_3$ (Gutmann) 1152. — pflanzliche, Nachweis in tierischen (Jaeger) 703. — physikochem. Konstanten (Sidersky) 1144. — physiolog. Chemie (Jolles) 54. — Refraktion (Dons) 1212. — Spaltung (Fanto, Stritar) 1488. — Synthese (Grün, Schacht) 1777; (Grün, Theimer) 1779. — tierische, Best. v. Paraffin im Unverseifbaren (Lewkowitsch) 996; Dichte, Drehung u. Cholesteringehalt (Rakusin) 284. 1209; Nachweis der Verfälschung mit pflanzlichen (Jaeger) 703. — Unterscheidung von Cocosfett (Hanuš) 845. — Unverseifbares (Schicht, Halpern) 1156. — Wiedergewinnung des Lösungsmittels bei der Extraktion (Kirchner) 858*. — Zus. (Fokin) 153. — s. auch: *Öle.*
Fettsäuren, Abbau bei Diabetes melitus (Baer, Blum) 185. — Best. (Goske) 1703; in Fetten (Fahrion) 1757. — Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 13. — Einw. von Glycerindischwefelsäure (Grün, Schacht) 1777. — Ersatzmittel aus Naphthensäuregemischen (Breda) 882*. — im Mageninhalt bei Eigelbfütterung (London) 415. — Molekularzustand in wss. Mischungen (Holmes) 13. 625. — Refraktion (Dons) 1212. — Verbb. mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 1738. — Verseif. des Triglycerids (Lewkowitsch) 830.
Feuergefährliche Flüssigkeiten, siehe: *Flüssigkeiten.*
Feuerungsgase, Best. des O (Gebhardt) 1219.
Fibrin, Einw. von HCl (Jacoby) 180.
Fibrinokyrin, Carbaminork. (Siegfried) 901.
Fichtenzapfenöl (Schimmel & Co) 1418.
Ficus Vogelii, Kautschuk u. Alban (Spence) 1207.
Fieber, Ausscheidung von N (Leathes) 1553. — Messung der Temp. (Bruger) 202.
Filixgerbsäure u. Derivv. (Wollenweber) 248.
Filter, Füllapparate (Wasmer) 921. — biologische, künstliche (Dzierzgowsky) 1290. — säurebeständige, nitrierte (Farbenfabr.) 1467.
Filtrieren, in indifferenten Gasen (Steinkopf) 784. — mit nitrierten Geweben (Claessen) 1161. — von alkal. Lsgg. (Rinne) 1657.
Filtrierpapier 1657.
Fimbriatsäure (Zopf) 1425.
Firnisse (Bottler) 513; (Guedras) 1557. — — aus Mohn-, Sonnenblumen- u. Hanföl (Petrow) 314.
Flamme, Erzielung von Drei-, Vier- und Fünfteiligkeit (Lendrich) 81. — Färben (Beckmann) 784. 1233. — Ionisation der Gase (Gold) 1167. — von Acetylen, Wrkg. der elektr. Entladung (Lorenz) 1080. — von Leuchtgas, Umwandlung (Teclu) 1561.

Flavanthren (Scholl, Berblinger, Mansfeld) 780; (Scholl, Steinkopf etc.) 819; (Scholl, Berblinger) 820; (Scholl, Stegmüller etc.) 1131. 1133; (Scholl) 1798. — Drucken (Farbwerke) 914*.

Flavopurpurin, Triacetat (Frobenius, Hepp) 1203.

Flechtenstoffe (Zopf) 1424.

Fleisch, Best. von Kreatin und Kreatinin (Grindley, Woods) 911. — Nachw. von $H_2S_2O_3$ (Gutmann) 1152. — vom Pferde, Nachweis durch Glykogen (Rusche) 673.

Fleischextrakt, Liebigscher (Kutscher) 1593.

Fleischpulver, mikrograph. Untersuchung (Peltrisot) 1226.

Flüsse, Verunreinigung (Löffler, Kerp) 1159.

Flüssige Krystalle, siehe: *Krystalle, flüss.*

Flüssigkeiten, Abfüllen aus Ballons in Flaschen (Hughes, Barrow) 1085. — anisotrope (Rotinianz, Rotarski) 468. — Aufbewahrung von zersetzlichen (Zum Tobel) 140*. — Best., des H·-Gehaltes (Salm) 502; von suspendierten Ndd. (Gillot, Grosjean) 755. 1595; (Pellet) 1595. — Dampfdruck bei konstanter Temp. (Young) 208. — elektr. Brechung (Colley) 1303. — Fließen durch capillare Räume (Bell, Cameron) 318. — flüchtige, Heizwertbest. (Goutal) 1070. — Konzentrieren (Prache, Bouillon) 914*. — Messung (Schloesser, Grimm) 422. — Molekulargewicht u. Viscosität (Dunstan, Wilson) 1009. — Molekularzustand (Dunstan, Thole) 1568. — Nichtmischbarkeit, Komplexbildung (Holmes) 13. 625. — Polymerisation (Bogdan) 318. — Siedekonstanten (Tandler) 1612. — Sieden (Bakker) 1771. — siedende, Behandlung mit Gasen (Gebhard) 1297. — spez. Wärme bei tiefer Temp. (Battelli) 1481. — Sterilis. mittels Licht (Preiß) 316*. — u. Van der Waalssche Gleichung (Bogdan) 786. — unterkühlte (Young, Burke) 1788. — Verdampfung u. Dest. (Maschinenfabr. Meyer) 1517*. — Verhütung explosionsfähiger Gasgemische beim Aufbewahren feuergefährlicher (Clauss, Lewisson) 440*. — zähe, Viscosität (Ladenburg) 1236. — zur Trennung von Mineralien (Clerici) 1849. — siehe auch: *Krystalle, flüssige.*

Flüssigkeitsgemische, binäre, Oberflächenspannung u. Dampfdruck (Antonow) 1285. — Dampfdruck der Komponenten (Konowalow) 1522.

Flüssigkeitsketten, mit gleichen Endpunkten (Guyot) 1720. — Thermodynamik (Henderson) 1768.

Flüssigkeitspaare, krit. Lösungsdruck (Timmermans) 1478.

Flüssigkeitspotentiale, Eliminier. (Abegg, Cumming) 524.

Flüssigkeitsvolumen von gelösten Stoffen (Lumsden) 1088.

Fluidextrakte (Buttin) 581.

Fluor, Best. (Deussen) 1554; im Boden, Gestein, bei Rauchschäden etc. (Leiningen-Westerburg) 505; in Fluoriden (Böhm) 1149; im Mineralwasser (Carles) 990. — der Molluskenschalen (Carles) 1141. — Einw. auf Cl (Lebeau) 526. — Jon, Einw. auf die elektrolytische Oxydation (Levi, Ageno) 212. 526. — jodometr. Best. (Hileman) 302. 758. — V. in Mineralwässern (Carles) 753. 1349.

Fluoran, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.

Fluorbenzol, Grenzkurven (Happel) 1375.

Fluoren, stereoisomere Derivate (Schmidt, Mezger) 166.

Fluoren . . ., siehe auch: *Diphenylen* . . .

Fluorenon (Schmidt, Mezger) 167; (Hantzsch, Glower) 227.

Fluorescein, Anilid u. dessen Diäthyläther (Meyer, Lange) 1418. — Anwendung zu einem Schwefelfarbstoff (Wichelhaus) 680. — Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098. — Einw. von Phenol (Meyer, Pfotenhauer) 1416.

Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Beziehung zur Konstit. (Webster) 525; (Silberrad) 549; (Kauffmann) 1115; (Green) 1121. — im Bandenspektrum (Stark) 1238. — latente u. opt. Sensibilität (Stark) 1526. — Theorie (de Kowalski) 864; (Hantzsch) 1685.

Fluorit, Einfluß auf die Bindung von N durch CaC_2 (Foerster, Jacoby) 1384. — Phosphorescenz (Urbain) 389. — Phosphorescenzspektrum (Becquerel) 1479; ultraviolettes (Urbain, Scal) 687.

Fluorometer (Böhm) 1149.

Fluorverbindungen, organische, Bildungswärme (Swarts) 334.

Fluorwasserstoff, Salze, Analyse u. Abscheidung von SiF_4 (Hileman) 65; Isomorphie bei Doppelverbb. zweiwertiger Metalle (Gossner) 2.

Flußeisen, Wärmeausdehnung (Henning) 1564.

Flußspat, siehe: *Fluorit.*

Flußstahl, Wärmeausdehnung (Henning) 1564.

Folgereaktionen erster Ordnung (Rakowski) 205.

Folia uvae ursi (Tunmann) 196.

Forgenin, s.: *Tetramethylammoniumformiat.*

Form . . ., s. auch: *Ameisensäure* . . .

Formaldehyd, Anwendung zum Nachweis von Farbstoffen im Wein (Astruc) 1708; zur Desinfektion (Wesenberg) 420; (Kirstein) 579; (Tomarkin, Heller) 746; (Nie-

ter) 746. — Best., in Formalinstärke (Welwart) 1467; in Milch (Shrewsbury) 766; (Richardson) 845; u. Anwendung als Beizmittel für Saatgut (Doby) 1153.— Bldg. bei der Verbrennung von Zucker (Trillat) 468. 630. — Darst. (M. Goldschmidt) 1648*; aus polymerem (Farbenfabr.) 1164*. — Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — Einw. auf Gerbstoffe (Jean, Frabot) 849; auf Glucose (Windaus) 100; auf Goldchlorid bei Ggw. von NaOH (Vanino, Hartl) 1099. — Entdeckung in den Pflanzen (Pollacci) 1272. — Ggw. in Nahrungsmitteln (Perrier) 129. — Kondens. mit Formisobutyracetaldol (Busch, Goldenthal) 707; mit Gerbsäure (Merck) 141*; mit Hydrazinhydrat (Stollé) 1671. — Nachweis, in Milch (Rosenheim) 1809; mittels Natriumquecksilberthiosulfat (Feder) 1855. — Polymerisation (Vidal) 1787. — Verwendung bei der Prüfung der Gerbstoffe (Jean, Frabot) 880. — Vork. in grünen Pflanzen (Kimpflin) 977.
Formaldehydharnsäure (Nicolaier) 949.
Formaldehydharze (Mayer, H.) 814.
Formaldehydpyrrol (Pictet, Rilliet) 1261.
Formaldehydsulfoxylsäure, Salze (Farbwerke) 855*; Anwendung zu Blandruckrot (Ribbert) 1000.
Formaldehydthioschwefelsäure(Schmidt,O.) 1104.
Formalhydrazin, polymeres (Stollé) 1671.
Formalincellulose (Blumer) 388*.
Formalinstärke (Blumer) 388*; (Welwart) 1467.
Formamint 580.
Formazylcarbonsäure, Ester (Heller) 789.
Formhydroxamsäure (Palazzo, Tamburello) 26.
Formidin 1450.
Formisobutyracetaldol, Kondens. mit Formaldehyd (Busch, Goldenthal) 707.
Formisobutyraldol, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Franke, Kohn) 627.
Formol, siehe: *Formaldehyd.*
Formonitriloxyd (Wieland) 1677.
Formurol 580; (Zernik) 1066.
Formylanthranilsäure, Methylester (Schmidt) 1676.
Formylbromphthalid (Gabriel) 554.
Formylcellulose (Berl, Smith) 1108.
Formylphenylessigsäure, Äthylester als Lösungsmittel, Drehung von Weinsäureester (Patterson, Mc Millan) 1481.
Formylphthalid u. Derivv. (Gabriel) 554.
Franklandit (Van't Hoff) 1453.
Frauenmilch, siehe: *Milch der Frau.*
Fruchtsäfte (Baier, Hasse) 985; (Schwarz, Weber) 1448. — Best. von organ. SS. (Jörgensen) 1224. — Nachweis von Weinsäure (Sullivan, Crampton) 874.
Fruchtsirup, Nachweis von Weinsäure (Sullivan, Crampton) 874.
Fructose, siehe: *Lävulose.*
Frühstücksmittel (Harcourt) 1803.
Fuchsin, anomale Dispersion der Legg. (Drepper) 1238. — Bldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1194. — Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gillièron) 1259. — Farbe u. Ionisation (Vignon) 942. — Leukoverb. (Schmidlin) 345.
Fuligo varians, Fermente des Fruchtkörpers (Schroeder) 486.
Fulminsäure und Methyläther (Palazzo, Tamburello) 27.
Fumarolen, Bldg. (Henrich) 661. — der Vesuveruption (Lacroix) 61. — eruptive Prodd. (Zambonini) 297.
Fumarprotocetrarsäure (Zopf) 1424.
Funken, Durchschlag im hohen Vakuum (Madelung) 1287.
Funkenspektra, Anw. bei Homogenitätsprüfung (Auer v. Welsbach) 1069. — von Metalloiden u. Metallen, V. kontinuierlicher Strahlen (Hartley) 525.
Furfural, siehe: *Furfurol.*
Furfuraläthoxyphenylrhodaninsäure (Wagner) 972.
Furfuralchinacetophenonmethyläther (Courant, v. Kostanecki) 265.
Furfuralnaphthylrhodaninsäure (Wagner) 971.
Furfuralpäonol (Courant, v. Kostanecki) 265.
Furfuralphenylaminorhodansäure (Andreasch) 971.
Furfuralpinennitrolamin (Leach) 1040.
Furfurankern, Reduktion (Padoa, Ponti) 570.
Furfurol, Best. in Whisky (Tolman, Trescot) 192; (Schidrowitz) 1708. — liefernde Bestandteile der Lignocellulose (Fromherz) 643.
Furfuroylessigsäure, Ester u. Derivv. (Torrey, Zanetti) 570.
Furfuroylhydrophenanthrenchinon (Johnsen) 1587.
Furfurylalkohol, Reduktion (Padoa, Ponti) 570.
Fuselöl, Bldg. (Ehrlich) 1687; u. Stickstoffernährung der Hefe (Pringsheim) 1061; bei Acetondauerhefegärung (Pringsheim) 128; bei der Hefegärung (Ehrlich) 417. 418; und Eiweißaufbau der Hefe (Ehrlich) 1346. — opt. Aktivität (Walden) 588. — siehe auch: *Amylalkohol.*
Fusiometer (Küttner, Ulrich) 1703.
Futter, Anw. von Zuckerschnitzeln (Honcamp) 907. 1702. — Protein- u. Stärkegehalt u. Milchproduktion (Morgen, Beger) 1452.

Futtermehl, Best. von mineral. Verunreinigungen (Gram) 1350.
Futtermittel, Best. der Rohfaser (Pellet) 1287; der Trockensubstanz (Barnstein, Volhard) 290. — Wrkg. der proteolyt. Fermente (Grimmer) 1685.
Futtermittelanalyse, N-freie Extraktstoffe (Christensen) 1284.
Futterwürze Enzymol (Duré) 290.

Gabbro, metamorphosierter (Zambonini) 660.
Gadoleinsäure (Bull) 54.
Gadolinit (Himmelbauer) 292. — Trennung von Cer- u. Yttererden (Bettendorff) 1286.
Gadolinium, Atomgew. (Clarke etc.) 523. — V. in Fluorit (Urbain) 389; (Urbain, Scal) 687.
Gadoliniumnitrat, Mischkrystalle (Haitinger, v. Lang) 1019.
Gadose (Zernik) 1065.
Gärung, alkoholische, durch Aspergillus niger (Kostytschew) 1687; Einfluß von Mn-Salzen (Kayser, Marchand) 1210. 1443; Quelle der Bernsteinsäure (Kunz) 418; Zwischenprodd. (Slator) 651. — u. fremde Organismen (Stockhausen) 1514. — mit Acetondauerhefe, Bldg. von Fuselöl (Pringsheim) 128. — mit Hefe, Bldg. von Fuselöl (Ehrlich) 417. 418. — u. Stickstoffernährung der Hefe (Pringsheim) 1061. — von Casein (Rodella) 416. — siehe auch: *Buttersäuregärung, Darmgärung, Obergärung etc.*
Gärungssaccharimeter, s.: *Saccharimeter.*
Gagat (Spielmann) 658; (Mc Intosh) 659.
Galaktose, Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108. — Bldg. aus Raffinose (Neuberg) 1320. 1408. — Einw. von Ca (Neuberg, Marx) 1321. — Methylphenylhydrazon (Ofner) 995. — Nachweis im Harn (R. Bauer) 1157.
Galaktosimine, Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108.
Gallacetophenondimethyläther u. Phenylhydrazon (Perkin, Weizmann) 407.
Galle, Baktericidie (Fornet) 829. — Einfl. auf die Hydrolyse der Ester durch Pankreassaft (Loevenhart, Souder) 1342. — Einw. von Alkohol auf die Sekretion (Salant) 576. — u. Stoffwechsel (Shaffer) 837.
Gallenfarbstoff (Küster) 478.
Gallensäuren, Einfl. der Nahrung auf die Ausscheidung (Goodman) 489.
Gallocyaninfarbstoffe, Kondensation mit Aminen (Grandmougin, Bodmer) 1502.
Galloflavin (Herzig, Tscherne) 1428.
Galloylbrenzcatechinmethyläther (v. Kostanecki, Tambor) 268.
Gallussäure, Best. u. Trennung von Gerbsäure (Rothe, Hinrichsen) 850; (Hinrichsen, Kedesdy) 1465. — Einw. von CO_2 (Brunner) 1406.
Gallussäuretrimethyläther u. Chlorid (Perkin, Weizmann) 407.
Galmei, Brennen (Doeltz, Graumann) 1362.
Galvanische Elektrizität, siehe: *Elektrizität.*
Galvanometer, als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen (v. Ubisch) 1609.
Galvanoplastik, Best. von $CuSO_4$ u. H_2SO_4 in den Bädern (Wogrinz, Kittel) 508.
Gas, natürl. in Ohio (Bownocker) 660. — siehe auch: *Leuchtgas etc.*
Gasanalyse, Absorptionsapp. (Pfyl) 1165. — Absorptionsgefäß für Orsatapp. (Kleine) 584. — Apparate (Pfeiffer) 663; (Gebhardt) 1219. — automatische, fortlaufende (Strache, Jahoda) 662. — industrielle (Clausset) 1806.
Gasdruck, Best. von kleinem (Hering, Paschen) 201. — s. auch: *Dampfdruck.*
Gase, Absorption u. Viscosität (Trautz, Henning) 3. — Adsorption (Magnusson) 1241. — Abkühlung (Hörenz) 431*. — App. zum Krystallisieren u. Filtrieren in indiff. (Steinkopf) 784; zur Entw. (Steiger) 521; (Burger, Neufeld) 521; (Truffi) 783; (Kleine) 1717; (Southerden) 1717; unter höherem Druck (Teclu) 1766. — Atomenergie (Ensrud) 1168. — Ausdehnung durch Wärme (Bahrdt) 1011. — aus Quellwasser (Jorissen) 295. — aus Tantalit u. KOH (Chabrié, Levallois) 60. — Behandlung mit elektr. Entladungen (Soc. an. d'éléctricité) 1518*; mit elektr. Flammen (Akt. det Norske Kvälstofkomp.) 915*; mit dem elektr. Lichtbogen (Salpetersäure-Indust.-Ges.) 1519*. — Bldg. von Ionen von geringer Beweglichkeit (de Broglie) 1169. — Brechungsexponent (Scheel) 1480. — brennbare, Analyse (Voldere, Smet) 842. — Demonstration des Boyle-Mariotte-Gesetzes (Reiff) 210. — Dopplerscher Effekt an Kanalstrahlen (Kinoshita) 1010. — Einleiten in sd. Flüssigkeiten (Gebhard) 1297. — elektrolyt. Darst. u. Mischung (Schaar) 1519*. — endothermische Rkk. mittels elektr. Lichtbogens (Birkeland) 915*. — Heizwertbest. (Goutal) 1070. — in Kohle neingeschlossene (Trobridge) 754. — Ionenbeweglichkeit in kleinen Mengen (Franck, Pohl) 1525. — Ionisation (Davidson) 1010; durch α-Strahlen (Bragg) 1805; in geschlossenen Gefäßen (Wood, Campbell) 690; u. Temperatur (Gallarotti) 1479. — Kompressibilität (Berthelot) 687; von Gemischen, die feste oder fl. Verbb. bilden können (Briner) 211. — Leitfähigkeit

bei der Ausdehnung (Bloch) 686. — Molekulargewichte (Berthelot) 606; und Grenzdichte (Berthelot) 786. — Refraktion (Amar) 788. — Reinigen heißer (Shields) 1161*; seltene im Mineralwasser (Moureu, Biquard) 500. — Unters. armer durch Absorption (Gülich) 500. — Zustandsgleichung bei monatomen (Happel) 206. — siehe auch: *Dämpfe*, *Quellgase*.
Gasfabrikation, bakteriol. Reinigung von Abwasser (Frankland, Silvester) 1814.
Gasgemische, Analyse durch Diffusion (Löwenstein) 917*. — Explosionsgrenzen (Teclu) 1769. — Verflüssigung u. Trennung (L'Air Liquide) 1470*.
Gasglühlicht (Böhm) 1000.
Gasometer mit Hg (Gundelach) 784.
Gasreinigungsflüssigkeit (Feld) 78*.
Gastrolipase (London) 415.
Gaylussit (Le Blanc, Novotný) 75; (Wegscheider) 1015.
Gebirge, Gehalt an Au (Friedrich) 1808.
Gechlorte Wolle, siehe: *Wolle*.
Gefäßmuskulatur (Müller, F.) 576.
Gefrierpunkt, Erniedrigung in verd. Lsgg. stark dissoz. Elektrolyte (Jahn) 1660. — u. Autolyse (Gideon, Benson) 1701.
Geheimmittel (Rabow) 1064.
Gelatine (Schneider) 858*. — Beurteilung (Halla) 514. — Charakterisierung mittels Nesslers Reagens (Vamvakas) 1158. — Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098. — Nachweis in Stärkesirup (Vamvakas) 1706. — Schutzwrkg. auf Tonsuspensionen (Fickendey) 288.
Gemälde, Analyse (Dégoul) 422.
Gemische, inhomogene, Thermodynamik (Bose) 1091. 1305. — isomorphe, Krystallisationsgeschwindigkeit (Bogojawlenski, Ssacharow) 1719; Viscosität (Beck, Treitschke) 1235. — ternäre, Mischkrystalle (Schreinemakers) 524. — s. auch: *Gasgemische etc.*
Generatorgas (Geipert) 1000.
Gerbbrühen, Best. der freien Säure mit Chinin (Hoppenstedt) 1228.
Gerberei (Paessler) 1711. — Anwendung der Prodd. aus Formaldehyd u. Phenolen, Oxycarbonsäuren etc. (Nierenstein) 882. — Acidität u. Basizität von Chrombrühen (Kopecky) 1354; und Chromextrakten (Appelius, Schall) 1354. — italienische (Lepetit) 855. — Schnellverf. (Bocciardo & Co.) 1472*. — Wrkg. der Kalkäscher (Stiasny) 140.
Gerbsäure, Best. (Rothe, Hinrichsen) 850; in Gerbstoffen (Vaubel, Scheuer) 675. — Kondens. mit Formaldehyd (Merck) 141*. — Trennung von Gallussäure (Hinrichsen, Kedesdy) 1465.
Gerbsäuren (Alpers) 573.
Gerbstoffanalyse (Procter, Bennett) 769; (Earp) 1359; (Procter) 1359. — Entgerben der Lsgg. (Parker, Bennett) 768. — Hautfiltermethode, Schüttelmethode u. Rührmethode (Paessler, Appelius) 380. — Hautfilter-, Schüttel- oder Chromhautpulvermethode (Reed) 849. — Vorschriften für Hautpulver (Bennett) 1758. — u. Chromieren d. Hautpulvers (Procter, Bennett) 997.
Gerbstoffe, Best. von Gerbsäure (Vaubel, Scheuer) 675. — Bewertung (Wislicenus) 848. — bromierte, Verbb. mit Harnstoff u. Formaldehyd (Lauch, Voswinkel) 855*. — Einw. von Formaldehyd (Jean, Frabot) 849. — Unters. u. Prüfung (Herrenschmidt) 1227. — Verwendung v. Formaldehyd bei der Prüfung (Jean, Frabot) 380.
Gerbstoffextrakte, italienische (Lepetit) 855.
Gerste (Lauk) 312. — Best. der Stärke durch Polarisation (Lintner) 1078; des W. (Neumann) 1357. — Düngung (Reitmair) 289. — Einfl. der Bodenfeuchtigkeit u. N-Düngung auf Stärke u. N-Substanz (Densch) 1280. — Eiweißgehalt, Malzausbeute etc. (Neumann) 1503. — Phosphorsäure (Windisch) 1439. — Proteine (Schjerning) 356; u. Glasigkeit (Prior) 307. — Stärkewert, Eiweiß- und Extraktgehalt (Wenglein) 1357. — Talkumieren u. Schwefeln (Hueppe, Kržižan) 495. — Wasserverbrauch (v. Seelhorst) 290. — Wrkg. der Kalidüngung (Cserháti) 1451; des Auszugs auf Stärke (Wolff, Fernbach) 1339. — siehe auch: *Braugerste*.
Gerstengraupen, Verdaulichkeit der Abfälle (Barnstein, Volhard) 290. — siehe auch: *Graupen*.
Geschirr, Desinfektion (Huhs) 420.
Gespinstfasern, Anwend. in der anorgan. Mikroanalyse (Emich) 1071.
Gesteine, Best. von Fluor (Leiningen-Westerburg) 505. — s. auch: *Eruptivgesteine*.
Getreide, Giftwirkung auf untergärige Hefe (Delbrück) 1444.
Gewebe, chem. Funktionen (Vignon) 517. — Unterscheid. u. Zählung der Fäden (Lecomte) 310. — Verteilung d. Säuren mit W. (Vignon, Mollard) 772.
Gewebskoagulin (Loeb) 1276.
Gewicht, spezifisches, siehe: *Dichte*.
Gewürze (Sprinkmeyer, Fürstenberg) 421.
Gewürzmatta (v. Czadek) 288.
Gicht (Kionka, Frey) 58.
Gifte der Habuschlange (Ishizaka) 1591. — für Vasomotoren (Müller, F.) 576. — kolloidale, Einw. auf Paramäcien (Haus-

mann, Kolmer) 1345. — siehe auch: *Toxine*.
Giftsumach, siehe: *Rhus toxicodendron*.
Gingkosamen, Myelinformen bildende Substanz (Senft) 1684.
Gips (D'Ans) 1160. — siehe auch: *Calciumsulfat*, *Estrichgips*.
Glas, Anlaufen (Bauer, E.) 1360. — Ersatz (Teillard Rancilhac de Chazelles) 916*. — Vereinigung von Stücken (Moldenhauer) 142*. — Violettfärbung durch Sonnenlicht (Montagne) 1769. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564. — siehe auch: *Avanturinglas*.
Glasröhren, Zuschmelzen (Raikow) 522.
Glaukolit, Plastizität (Le Chatelier) 1360.
Glaukonit (Smirnow) 1217.
Glaukophan (Zambonini) 660.
Gleichgewichte, chemische (Berthelot) 1111. — in Schmelzen, Erkennung durch die Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1285. — im Stoffwechsel (Ehrström) 360.
Gletscher, Bewegung (Willcox) 754.
Gliadin (Osborne, Harris, Clapp) 485. — Abbau durch Bacillus mesentericus (Abderhalden, Emmerling) 1546.
Glimmerzeolithgruppe (Cornu) 1509.
Globinokyrin, Sulfat (Kirbach) 411.
Globulin, Löslichkeit in Salzlsgg. (Osborne, Harris) 124.
Gloverturmprozeß, siehe: *Schwefelsäurefabrikation*.
Gluc..., siehe auch: *Glyk*...
Glucamin u. Derivv. (Neuberg, Marx) 1322.
Glucoproteine (Hugounenq, Morel) 1055.
Glucosamin, Verh. der Acetylverb. im Tierkörper (Meyer, K.) 491.
Glucose, Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — Best. mit stark alkal. Fehlingscher Lsg. (Lavalle) 425. — des Handels (Fribourg) 516. — Dichte (Fribourg) 512. — Einfluß auf die Inversion der Saccharose durch Säuren (Caldwell) 5. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 25; von Formaldehyd auf die Drehung (Landini) 1320; von Na-Arsenat auf die Gärung (Harden, Young) 538; von Ozon (Harries, Langheld) 1546; von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107. — osmot. Druck u. Gefrierpunktserniedrigung von Lsgg. (Morse, Frazer, Lovelace) 1586. — Phenylhydrazone, Oxime u. Acetate etc. (Behrend) 1535. — Umwandlung in Lactose in d. Brustdrüse (Kaufmann, Magne) 285. — u. Oxim, Einw. von Ca (Neuberg, Marx) 1321. — Verwendung zur opt. Spaltung (Betti) 1042. — volumetr. Best. (Lami) 842. — Zers. durch Zinkhydroxydammoniak bei Ggw. von Acetaldehyd (Windaus) 100.
Glucoside, Addition von Alkylhaloiden (Irvine, Moodie) 334. — Benzalderivate (Van Ekenstein, Blanksma) 714. — des Faulbaums (Tunmann) 1056. — durch Emulsin hydrolysierbare (Bourquelot, Hérissey) 1504. — HCN-haltige der Wickensamen (Bertrand) 282. 1440. — Spaltung durch Bakterien (Van der Leck) 364. — von Strychnos (Laurent) 1339.
Glucosurie durch Adrenalin (Underhill, Closson) 490. — ohne Hyperglucämie (Lépine, Boulud) 867.
Glucothionsäure, V. in Leukocyten (Mandel, Levene) 1637.
Glucuronsäure, Paarung mit opt. Antipoden (Magnus-Levy) 552.
Glühfäden (Deutsche Gasglühlicht-A.-G.) 1712*; (Wolframlampen-A.-G.) 1713*; (Lux) 1718*.
Glühkörper für elektr. Licht (Siemens & Halske) 1471*.
Glühstrümpfe, Strahlung (Foix) 1557.
Glutamin (Schulze) 462.
Glutaminsäure, Einw. von Farbstoffen (Suida) 678. — Gehalt von Tieren (Abderhalden, Gigon etc.) 1505.
Glutariminopropionsäure (Stadnikow) 1185.
Glutarsäure, Dinitril (Blaise, Gault) 1183.
Gluten, des Weizens (Chamberlain) 177.
Glutenin (Osborne, Harris, Clapp) 485.
Glyceride, symm. (Grün, Schacht) 1777. — unsymm., u. Abbau (Grün, Theimer) 1779. — siehe auch: *Fette*.
Glycerin, Einfluß auf die Inversion der Saccharose durch Säuren (Caldwell) 5; von Kohle auf die Oxydation (Freundlich) 442. — Einw. auf Ester (Berthelot) 235.
Glycerinäther, Umwandl. in ungesättigte Aldehyde (Sommelet) 874.
Glycerinchlorhydrin (Deutsche Sprengstoff-A.-G.) 774*. — Einw. von Organomagnesiumverbb. (Grignard) 1033.
Glycerindischwefelsäure, Einw. auf Fettsäuren (Grün, Schacht) 1777.
Glycerinsäure, Ca-Salz (Fischer, E., Jacobs) 1319.
Glycerylphosphorsäure, natürliche u. synthetische, u. Derivv. (Tutin, Hann) 530.
Glycin, Abbau bei Säuglingskrankheiten (Meyer, Rietschel) 1064. — Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — Elektrolyse (Kühling) 879. — Gehalt von Tieren (Abderhalden, Gigon etc.) 1505. — Methylderivate, Affinitätskonstanten (Johnston) 410. — Oxydation im Organismus (Dakin) 1804.
Glycylalanin, Anhydrid u. Ester (Fischer, E., Schulze) 1107.
Glycylglycin, Einw. von Erepsin (Euler)

1819. — Oxydat. mit Ca-Permanganat (Kraemer) 462.
Glycyrrhetinsäure (Tschirch, Cederberg) 1800.
Glycyrrhizin (Tschirch, Cederberg) 1799.
Glycyrrhizinsäure u. Hexaacetylverbindung (Tschirch, Cederberg) 1799.
Glyk..., siehe auch: *Gluc*...
Glykogen, und Pferdefleischnachweis (Rusche) 678. — Bldg. aus Stärke im Organismus (Moscati) 415; im Muskel (Hatcher, Wolf) 1701. — der Leber, Einfluß von A. (Schöndorff, Victorow) 1059. — Einfluß des Adrenalins (Agadschanianz) 179. — Färbung durch Carmin (Best) 179. — physiko-chem. Verhalten (Bottazzi, d'Errico) 101. — Rolle (Kohl) 1687. — Umsatz in der Kaninchenleber (Bang, Ljungdahl) 1549.
Glykokoll, siehe: *Glycin*.
Glykol, siehe: *Äthylenglykol*.
Glykolchlorhydrin, s.: *Äthylenchlorhydrin*.
Glykole, Darst. aus Aldolen u. Organomagnesiumverbb. (Franke, Kohn) 627. — trisubstituierte arom. (Tiffeneau, Dorlencourt) 727. — Umlagerung in Aldehyde u. Ketone (Tiffeneau) 1577.
Glykolsäure, Addition von CS_2 (Holmberg) 1491. — Nitril, Äther (Sommelet) 400. — Oxydation im Organismus (Dakin) 1804. — Tl-Salz (Clerici) 1350.
Glyoxal (Henry) 1788. — mono- u. trimolekulares; Derivv. (Harries, Temme) 629. — Monoxim (Wieland) 788.
Glyoximperoxyddicarbonsäure (Wieland) 1680. — Anilid (Dimroth, Taub) 118.
Glyoximperoxyde (Wieland) 1678.
Glyoxylhydrazinooxalsäure, saures Hydrazinsalz (Curtius, Darapsky, Müller) 1270.
Glyoxylsäure, Oxydation im Organismus (Dakin) 1804. — pharmakolog. Wrkg. (Adler) 832. — Phenylhydrazone (Busch, Meussdörffer) 1037. — Rk. mit Tryptophan, Indol u. Skatol (Dakin) 910. — Ester, Einw. von Aldehydreagenzien u. Derivv. (Simon, Chavanne) 401.
Gneis, Tessiner (Klemm) 1281.
Gold, Anwendung zur Feuervergoldung (Struve) 1231. — Auslaugen mittels KCN (Rasche) 314*. — Best., mit Acetylen (Makowka) 1075; mit Phenylhydrazin (Pozzi-Escot) 1460; von kleinen Mengen (Friedrich) 1807. — Gehalt von Gebirgsproben u. Solen (Friedrich) 1808. — Legierungen mit Cu (Kurnakow, Shemtschushny) 1727; mit Pd (Ruer) 150. — Lösungsdruck u. Oberflächenzustand (Fawsitt) 524. — Nachweis im Sand (Fournier) 1287.
Gold..., siehe auch: *Aur*...
Goldchlorid, Einw. von Formaldehyd bei Ggw. von NaOH (Vanino, Hartl) 1099.
Golden Sirup (Fribourg) 495.
Gorgonaceen, Jod in der Skelettsubstanz (Mörner) 1140.
Granat (Jaczewski) 1216. — japan. (Wada) 1688. — Lichtschein (Brauns) 986.
Granit, mit Kalkstein (Slavik) 659; (Rimann) 1848. — V. von magmatischem Eisenerz (Vogt) 1348.
Granulose (Van Laer) 946.
Graphit, Leitfähigkeit (Bädeker) 1567. — Reflexion (Coblentz) 1238. — Trennung von Firnis (Thomsen) 72.
Gras, Gehalt an Kali u. Nährstoffen (Stutzer) 281.
Graupen, Talkumieren und Schwefeln (Hueppe, Kržižan) 495. — siehe auch: *Gerstengraupen*.
Greenockit, Löslichkeit (Weigel) 794.
Grenzkurven, korrespondierende (Happel) 1374.
Grenzstrom (Eucken) 1767.
Grignardsche Reaktion, siehe: *Organomagnesiumverbindungen*.
Grindeliaöl (Haensel) 1332.
Grisoumeter (Gréhant) 422.
Gruben, Radioaktivität von Luft u. W. (H. W. Schmidt) 1146.
Gruppen, siehe: *Atomgruppen*.
Guajacol, Acetat (Biscaro) 745. — Injektion mit Jod (Maraldi) 1450. — Sulfurierung (Rising) 30.
Guajacolsulfosäure (Paul) 242. — u. Salze (Rising) 30.
Guajacsaponin, Anwendung zur Agglutination (v. Liebermann) 1750.
Guajactinktur (Schumm) 672.
Guajacylisobuttersäure, Guajacylester (Bischoff) 94.
Guajacylisovaleriansäure, Guajacylester (Bischoff) 94.
Guajacyloxybuttersäure, Guajacylester (Bischoff) 94.
Guajacyloxypropionsäure, Guajacylester (Bischoff) 94.
Guanidin, Carbonat, Best. u. analyt. Verwendung (Grossmann, Schück) 153. — Verb. mit Krystallponceau (Suida) 678. — Sulfat, Verb. mit $Al_2(SO_4)_3$ (Grossmann, Schück) 153.
Guanylharnstoff (Merck) 518*.
Guldberg-Waages Gesetz, siehe: *Massenwirkungsgesetz*.
Gummi, Nesslers Reagens zur Charakterisierung (Vamvakas) 676. — Verzögern der Milchsaftgerinnung (Morisse) 143*. — siehe auch: *Harze*, *Kautschuk etc.*
Gummistopfen (Göckel) 919*.
Gußeisen, Einw. von CCl_4 (Bolis) 75;

(Chem. Fabr. Griesheim) 1711. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Guttapercha, Verzögern der Milchsaftgerinnung (Morisse) 143*. — von Palaquium Treubi (Jungfleisch, Leroux) 1795.
Gymnit (Fogy) 292.
Gyrolith (Cornu) 1509.

Haare, Färben (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 913*.
Häm ..., siehe auch: *Blut* ...
Hämagglutination (v. Liebermann) 1750.
Hämatin (v. Fürth) 1333. — bei Dyspnoe (Saito) 1590. — einheitliches (v. Zeynek) 170. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot, Landrieu) 1425.
Hämatinsäuren (Küster) 478.
Hämatit, magnetische Eigenschaften (Kunz) 1145. 1454.
Hämatolyse (v. Liebermann) 1750.
Hämatoporphyrin, Reduktion (Merunowicz, Zaleski) 1499.
Hämin, Einw. von Phenylhydrazinen (v. Fürth) 1333.
Hämoglobin (Küster) 478. — bei Dyspnoe (Saito) 1590. — der Seeschildkröte (Bardachzi) 170. — Eisenabspaltung (v. Zeynek) 170. — Lichtabsorption (Aron, Müller) 638; u. Eisengehalt (Aron) 1058. — Präparat (Sicco) 1473*. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot, Landrieu) 1425. — Reduktion der Derivv. (Merunowicz, Zaleski) 1499. — Verwandtschaft mit Chlorophyll (Marchlewski) 1044.
Hämolysine (Vandevelde) 743.
Hämopyrrole (Küster) 478.
Hämosycotypin (Mendel, Bradley) 413.
Hafer, Düngung u. Gehalt der Halme an Mineralstoffen etc. (Lienau, Stutzer) 289. — Entw. u. Wassergehalt des Bodens (Bünger) 743.
Haferkorn (Haselhoff) 906.
Hahn (Burger, Neufeld) 522.
Halogenalkyle, siehe: *Alkylhalogene*.
Halogene, Best. (Moir) 299; in organ. Verbb. (Bianchi) 664; mit Metallammoniumverbb. (Chablay) 990; mit Na u. Alkohol (Stepanow) 300.
Halogensäuren, B. aus Aminosäuren (E. Fischer, Raske) 1316.
Halogentriketopentane (Henle) 957.
Halogenverbindungen, organ., Anlagerung an $AgNO_3$ (Scholl, Steinkopf) 457. — Ersatz des Halogens durch OH (Senter) 1784.
Halohydrine, Umwandlung in Aldehyde u. Ketone (Tiffeneau) 1577.
Hanföl, Verwend. zu Firnis (Petrow) 314.
Hanfrösten, Düngewert des Schlammes (Calabrese) 656.
Harn, Abhängigkeit der Absonderung von Blut u. Niere (Asher) 2. — Acidimetrie (Völker) 194. — Analyse, Einfluß von Phenolsulfosäure (Gawalowski) 1642; Meßbürette (Guigues) 908. — Ausscheidung von Fett (Schöndorff) 1443; von Indoxylsulfat bei Irrsinnigen (Borden) 1803; von Kalk (Boekelman, Staal) 832. — bei Tollwut (Müller) 366. — Best. v. Arsenverbb. (Carlson) 191; v. Cl (Repiton; 1640; des Harnstoffs (Neveu) 1293; (Schöndorff) 1464; von Hexamethylentetramin (Bergell) 487; von Trimethylamin (De Filippi) 195. — Bldg. v. Aceton (Müller) 366; von Alkylaminen u. -harnstoffen (Folin; 1803. — Diazork. bei Lungentuberkulose (Weisz) 57. — eiweißhaltiger, Leitfähigkeit (Wassmuth) 180. — Guajacprobe (Schumm) 672. — kolloidaler N (Mancini) 1064. — Methylenblaurk. (Dmitrenko) 58. — Nachweis von Aceton (Bohrisch) 1463; (Rosenthaler) 1463; von Galaktose u. Lactose (R. Bauer) 1157; von Indican (Lavalle) 194; (Rossi) 1079; von Lävulose (Jolles) 308; von Pentosen (Jolles) 377; (Sachs) 377. — Nitroprussidrk. (Arnold) 137. 1463. — N-Verteilung u. Ernährung (Schöndorff) 1442. — nichtdialysable Stoffe (Sasaki) 1547; (Savarè) 1548. — phenolphthaleinhaltiger (Grübler) 137. — reduzierende Stoffe (Lavesson) 1642. — Unters. auf Zucker nach Almén und Worm-Müller (Hammarsten) 877. 1079; (Pflüger) 590. 1079. — V. von Methylguanidin (Achelis) 357; von Milchsäure (Underhill, 1553; von Pyridinmethylchlorid (Kutscher, Lohmann) 1058. — siehe auch: *Glucosurie etc.*
Harnsäure, Ausscheidung bei Fieber (Leathes) 1553; bei Tag u. Nacht (Leathes) 415. — Beziehungen zu Aminosäuren (Kionka, Frey) 58. — endogene bei Pankreaserkrankungen (Rosenberger) 186. — fermentative Zers. (Purdie, Paul) 1250. — im Organismus (Schittenhelm) 980. — Oxydation durch Fermente der Rinderniere u. Hundeleber (Wiechowski, Wiener) 1275. — Verbb. mit Formaldehyd (Nicolaier) 949. — Wrkg. von Na-Salicylat auf die Ausscheidung (Fauvel) 1701.
Harnsteine, Cystin (Abderhalden) 1505.
Harnstoff, Absorption von N u. H in wss. Lsg. (Hüfner) 446. — als NH_3 abgebendes Mittel (Kym) 1631. — Best. im Harn (Neveu) 1283; (Schöndorff) 1464. — Einw. auf koll. $Fe(OH)_3$ (Dumanski) 1615. — Einw. von Farbstoffen (Suida) 678.
Harrisit, japan. (Wada) 1638.
Hartmattlacke (Wachendorf) 1371*.

Harze, aus Formaldehyd u. Phenolen (H. Mayer) 314. — Best. von Abietinsäure u. Terpentinharz (Rebs) 997. — synthetische (Grognot) 1257. — von Euphorbium, physiol. Wrkg. (Pénières) 577.
Harzöl, Darst. von in Alkali ll. harzart. Prodd. (Chem. Fabr. Flörsheim) 77*. — Gehalt an Abietinsäure (Tschirch, Wolff) 1331.
Harzsäuren aus Abietinsäure (Endemann) 1607*; aus Coniferen (Vesterberg) 569.
Haschisch (Czerkis) 1274.
Hautpulver, siehe: *Gerbstoffe.*
Hawaiit (Eischner) 298.
Heber, automatischer (Misling) 591. — für SS. (Grzeschik) 1373.
Heberpipette (Reiff) 781.
Hefanol, Bldg. organ. Verbb. des P (Iwanow) 652.
Hefe, Agglutination (Van Laer) 834. — aldehydbildende im Käse (Trillat, Sauton) 1447. — Analyse (Stockhausen) 1514. — Anwendung zur Trennung von Dextrinen (König, Hörmann) 844. — Auftrieb bei Obergärung (Schönfeld) 1506. — Einfluß der N-Nahrung auf die Gärfähigkeit (Pringsheim) 417. — Einw. auf lösl. Phosphate (Young) 1682. — Einw. von Oxalsäure (Lebedew) 1445. — Eiweißaufbau u. Fuselölbldg. (Ehrlich) 1846. — Reizverss. (Delbrück) 1445; (Schönfeld) 1445. — Sporulation (Kohl) 1687. — Stickstoffernährung (Pringsheim) 1061. — untergärige, Giftwrkg. von Getreide (Delbrück) 1444. — zur Spiritusherst. (Fritsche) 918*. — siehe auch: *Gärung, Preßhefe.*
Hefe, abgetötete, siehe: *Zymin.*
Hefepreßsaft, siehe: *Zymase.*
Heidelbeersaft (Plahl) 837; (Thamm, Segin) 984.
Heilpflanzen, Brasiliens (Peckolt) 647. — der Philippinen (Bacon) 1274.
Heilquellen, siehe: *Quellen.*
Heizung (Bertelsmann) 1711. — mit Kohlenstaub u. Generatorgas (Geipert) 1000.
Heizwert, Berechn. (Lenoble) 1150. — Best. mittels elektrolyt. O (Subow) 909; nach Berthier (Langbein) 517; u. Weltersche Hypothese (Stoecker) 1704. — Einfluß v. H-haltigem O bei der Best. (Graefe) 755. 756. 1554; (Langbein) 756. 1554. — von Gasen u. flüchtigen Fll., Best. (Goutal) 1070. — s. auch: *Calorimeter.*
Helgotan 580.
Helium, B. (Greinacher) 529; aus U (Boltwood) 1097. — Darst. aus Cleveitgas (Jaquerod, Perrot) 690. — Gehalt im Mineralwasser (Moureu, Biquard) 500. — Reinigung mittels Ca (Soddy) 790. — Verhalten von positiven Strahlen (Thomson) 1769. — V. in einem Zirkonsilicat (Kitchin, Winterson) 291. — Zeemansches Phänomen (Lohmann) 1011.
Hellandit (Brögger) 59.
Hemipinsäure (Perkin, Weizmann) 466.
Hept..., siehe auch: *Önanth* ...
Heptamethylenimin (v. Braun, Müller) 277.
Heptanal (Haller) 1439.
Heptanol, siehe: *Heptylalkohol.*
Heptanonsäureäthylestermethylsäureäthylester (Blaise, Maire) 1489.
Heptylalkohol (Van Gysegem) 529.
Heptylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Heptylessigsäure, Nitril (Moureu, Lazennec) 1402.
Heptylsäure u. Ester (Van Gysegem) 529.
Herapathit (Madsen) 673; (Christensen) 1464.
Herniol 1449.
Heroinismus u. Heroinomanie (Sergi) 1064.
Herz des Kaltblüters, Einw. von Inosit (F. Sachs) 182. — Einw. von A. (Backman) 489. — Rhythmus (Denis) 486. — von Limulus u. Vertebraten, Einw. von chem. Stoffen (Carlson) 491. — Wrkg. der Milchsäure (Backman) 981.
Herzmuskeln (Bornstein) 576. — Einw. v. Yohimbin (F. Müller) 576. — lecithinartige Substanzen (Erlandsen) 1141. — physiol. Eigenschaften (Carlson) 491.
Hessit (Puschin) 1726.
Heteroxanthin (Wood) 541.
Heu (Hanusch) 1440. — Nährwrkg. von Nichteiweiß (M. Müller) 1278. — Selbsterhitzung (Boekhout, Ott de Vries) 1340.
Heulandit (Zambonini) 657.
Heurekalegierung (Willows) 225.
Heuschreckengrün (Przibram) 1342.
Hevea Brasiliensis, Koagulierung des Saftes (Henri) 1140.
Hexabenzoylhydroxylaminohydrozimtsäurehydroxamoximhydrat (Posner) 818.
Hexabromchinonanil, siehe: *Tribromphenyliminotribrombenzochinon.*
Hexachlordioxyanthrachinon (Wedekind & Co.) 1366*.
Hexachlordioxybrenzcatechinäther (Jackson, Mac Laurin) 716.
Hexahalogenoruthenate (Gutbier, Zwicker) 870.
Hexahydro..., siehe auch: *Cyclohex...*
Hexahydroanthron (Godchot) 1422.
Hexahydrobenzoesäure (Sabatier, Mailhe) 1695. — Ester (Darzens) 1181.
Hexahydrobenzol, Reduktion mit Ni (Ipatjew) 1721.
Hexahydrometanicotin u. Derivv. (Maaß, Hildebrandt) 52.
Hexahydrooxybenzoesäure (Perkin, Tattersall) 566.

Hexahydrophenylessigsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Hexamethoxybenzhydrol (v. Kostanecki, Tambor) 263.
Hexamethoxybenzophenon (v. Kostanecki, Tambor) 262; (Perkin, Weizmann) 408.
Hexamethoxydiphenylphthalid (Perkin, Weizmann) 407.
Hexamethylentetramin (Bergell) 487. — Einw. von Cl etc. (Werner) 245. — katalyt. Hydrogenisierung (Grassi) 287.
Hexamminsalze, raumisomere (Werner, Bräunlich etc.) 1114.
Hexan, krit. Lösungstemp. mit Nitrobenzol (Timmermans) 1008. — Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Hexanal u. Derivv. (Bagard) 1782.
Hexanatriumwolframat, Einw. von W. (Wells) 939.
Hexandiol, Diacetylverb. u. Phenylurethan (Franke, Kohn) 628.
Hexane, Synthese (Guareschi) 382.
Hexanitroazobenzol (Grandmougin, Leemann) 543.
Hexanitrodixylylamin (Blanksma) 464.
Hexanitrohydrazobenzol (Grandmougin, Leemann) 543.
Hexaoxydixanthylbenzoltetracarbonsäure (Silberrad) 550.
Hexaoxytoluylsäure(Perkin,Tattersall)566.
Hexaphenyläthan (Schmidlin) 257; (Tschitschibabin) 724.
Hexaresorcinmellitein, siehe: *Nonaoxytrixanthylbenzoltricarbonsäure.*
Hexen (Michael, Hartmann) 796.
Hexosen, Einw. von Kupferacetat (Mc Leod) 706. — siehe auch: *Zuckerarten.*
Hexylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Hexylalkohol u. Acetat (Michael, Hartman) 796.
Hexylamin, Verbrenn.- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Hexylbenzylaminoacrylsäure, Ester (Moureu, Lazennec) 562.
Hexylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Hexyldiäthylaminoacrylsäure, Ester (Moureu, Lazennec) 25. 562.
Hexyldicyanglutaconimid (Zublena) 483.
Hexyldiketopimelinsäure (Gault) 1053. — u. Derivv. (Blaise, Gault) 1184.
Hexylglutarsäure u. Derivv. (Blaise, Gault) 1184.
Hexylglycerindiäthylin (Sommelet) 878.
Hexyljodid aus Mannit (Michael, Hartman) 795.
Hexylpiperidylacrylsäure, Nitril (Moureu, Lazennec) 562.
Hexylpyrandicarbonsäure u. Methylester (Blaise, Gault) 1428.
Hexylpyrazolonimin (Moureu, Lazennec) 738.
Himbeermarmelade (Lobeck) 1213.
Himbeersaft (Buttenberg) 982. 1513; (Hempel, Friedrich) 983; (Thamm, Segin) 984; (Lührig) 984; (Juckenack, Büttner etc.) 984. — roher (Lobeck) 1213.
Himbeersirup (Buttenberg) 982. 1513; (Juckenack, Büttner etc.) 984.
Hinderung, sterische (Busch, Meussdörffer) 1036; (Meyer, H.) 1264.
Hippursäure, Bldg. beim Hund (Brugsch, Hirsch) 57. — Krystallform und opt. Eigenschaften (Karandejew) 1200.
Histidin, Bldg. aus Carnosin (Gulewitsch) 829. — Einw. von Farbstoffen (Suida) 678.
Histone (Kossel, Pringle) 123.
Histopepton (Kossel, Pringle) 123; (Krasnosselski) 124.
Hochofengasreinigung, Abwässer (Nolte) 851.
Holmiumelemente, Abscheid. (Haitinger, v. Lang) 1019.
Holmiumerde, Trennung von Erbinerde (Bettendorff) 1286.
Holz, Vergilbung, Vergrauen u. Farbabgabe (Schramm) 1647. 1648. — siehe auch: *Lignin.*
Holzkohle, katalyt. Wrkg. (Lemoine) 1246.
Holzöl, chines. (Normann) 1207. — in d. Firnisfabrikation (Guedras) 1557.
Homatropin, Derivv. (Jowett, Pyman) 1137.
Homocamphen (Wallach) 1748.
Homocamphenylsäure (Wallach) 1748.
Homofenchen (Wallach) 1747.
Homofenchylalkohol (Wallach) 1747.
Homogenität, Prüfung mittels Funkenspektren (Auer v. Welsbach) 1069.
Homophthalamidsäure, Bldg. aus Isonitrosohydrindon (Peters) 727.
Homophthalsäure, Imid (Peters) 728.
Homoterpenylsäure (Simonsen) 814. — u. Ester (Simonsen) 1202.
Honig, Best. der Zuckerarten (Lehmann, Stadlinger) 1555.
Hordein der Gerste (Prior) 307.
Hordenin (Gaebel) 52; (Léger) 483. 975. — u. Derivv. (Léger) 1054. 1434. 1435.
Hornblende (Penfield, Stanley) 751.
Hovaline (Kreis) 590.
Hühnereiweiß, siehe: *Ovalbumin.*
Hülsenfrüchte, Impfung (Remy) 656.
Hüttenkunde (Neumann) 1763.
Huminstoffe, Entfernung aus W. (Wernicke, Weldert) 1760. — wasserlösl. u. Bldg. der See- u. Sumpferze (Aschan) 1146.
Humussäuren, Schutzwrkg. auf Tonböden (Fickendey) 288.
Hunger, Bldg. von S. u. Darmfäulnis (Bönninger, Mohr, Baumstark) 55. 56.

— N- und Aminosäurenausscheidung (Brugsch, Hirsch) 55.
Hyalophan (Strandmark) 1217.
Hydantile (Pinner) 158.
Hydantoin, Affinitätskonst. (Wood) 539.
Hydracrylaldehyd (Mc Leod) 706.
Hydralcellulose, Acetylierung (v. Hardt-Stremayr) 1571.
Hydrargillit (Coblentz) 604.
Hydrastin, Best. (Van der Haar) 379; (Heyl) 379.
Hydratation u. Krystallisation (Morosow) 1718.
Hydratcellulose, Reduktionsvermögen (Schwalbe) 1490.
Hydrate, in wss. Lsg. (Biltz) 925. — Theorie (Jones) 2. — und Farbe (Jones, Uhler) 1242. — s. auch: *Wasser.*
Hydratropaaldehyd (Tiffeneau) 1578.
Hydratropaalkohol (Tiffeneau) 1579.
Hydratropasäure u. Derivv. (Tiffeneau) 1579.
Hydrazin, Seleniat (Rimini, Malagnini) 86.
Hydrazine, Einw. von Mono- u. Dichloressigsäure (Busch, Meussdörffer) 1035. — Trennung von Aminen (Badische) 1652*. — Überführung in heterocycl. Verbb. (Stollé) 354. 1055.
Hydrazinhydrat, Einw. von Formaldehyd (Stollé) 1671.
Hydrazinooxalsäure (Curtius, Darapsky, Müller) 1271.
Hydrazinsulfosäuren, gefärbte (Troeger, Puttkammer) 808.
Hydrazobenzoesäure (Schultz, Rohde etc.) 1797. — Überführung in Indazylderivv. (Carré) 738.
Hydrazobenzol, Verbrennungswärme (Lemoult) 888.
Hydrazobenzophenon (Carré) 726.
Hydrazodicarbonamidoxim (Wieland, Bauer) 1684.
Hydrazoverbindungen, elektrolyt. Darst. (Darmstädter) 1649*.
Hydroanethol (Henrard) 843.
Hydrobenzoin, Bldg. durch elektrolyt. Reduktion von Benzaldehyd (Law) 840. — Umlagerung (Tiffeneau, Dorlencourt) 726.
Hydrobromoxycitraconsäure, siehe: *Bromcitramalsäure.*
Hydrocellulose (Berl, Smith) 1108. — Reduktionsvermögen (Schwalbe) 1490.
Hydrochinon, Einw. von CO_2 (Brunner) 1406; von J (Orlow) 1194; von Silberperoxyd (Kempf) 32. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.
Hydrochinondiaminodiphenyläther (Farbenfabr.) 597*.
Hydrochinondikresyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Hydrochinondimethyläther, Einw. von Veratrylchlorid (König, v. Kostanecki) 264.
Hydrochinondiphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Hydrochinondisulfosäure (Kauffmann) 1116.
Hydrochinonphthalein, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.
Hydrochinonthiosulfosäure, Farbstoff mit Dimethylphenylendiaminthiosulfosäure (Badische) 778*.
Hydroergotinin (Barger, Carr) 1435.
Hydrokollidindicarbonsäure, Ester (Guareschi) 332.
Hydrolyse, Theorie (Werner) 614.
Hydronium (Hantzsch, Caldwell) 1377.
Hydroperoxyd, s.: *Wasserstoffsuperoxyd.*
Hydrophthalsäure (Abati) 886; (Abati, Minerva) 887. — Anhydride (Abati) 886.
Hydroschweflige Säure, Salze (Grandmougin) 158; Einw. auf Diazoniumsalze (Grandmougin) 880. 1117; in der Zuckerfabrikation (Dutilloy) 516; in der Zuckerraffinerie u. Brennerei (Descamps) 1292; Verbb. mit Aldehyden (Badische) 682*. — s. auch: *Natriumhydrosulfit.*
Hydrotetrazin (Bülow) 280.
Hydrotetrazindicarbonsäure (Bülow) 280.
Hydroxamsäuren (Marquis) 633. — Chloride u. innere Anhydride (Wieland) 1678.
Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltsalze (Werner) 792.
Hydroxy ..., siehe auch: *Oxy* ...
Hydroxyde von Metallen, Einw. von CO_2 (Raikow) 695.
Hydroxyl, Ersatz durch $\cdot CH_2CO_2H$ (Fosse) 478. — Ionen als Keimungsreize (A. Fischer) 1636.
Hydroxylamin, Einw. von Bromcyan (Wieland, Bauer) 1683. — Elektroreduktion (Flaschner) 1527.
Hydroxylaminoacetanilid (Brand, Stohr) 467.
Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim, Reduktion (Tutin) 1256.
Hydroxylaminohydrozimtsäure (Posner) 813.
Hydroxylaminohydrozimtsäurehydroxamoximhydrat (Posner) 813.
Hydroxylaminomethylhydrozimtsäure, s.: *Hydroxylaminotolylpropionsäure.*
Hydroxylaminophenylnaphthophenazoniumhydroxydanhydrid (O. Fischer, Arntz) 122.
Hydroxylaminotolylpropionsäure u. Derivate (Posner, Oppermann) 40.
Hydroxylamminpalladiumchloride (Zeisel, Nowack) 1177.
Hydroxylbenzimidazol, siehe: *Phenylenharnstoff.*

Hydroxylnitrosaminotolylpropionsäure (Posner, Oppermann) 40.
Hydroxytolylisoxazolidon (Posner, Oppermann) 40.
Hydrozimtsäure, aus Rottlerin (Telle) 48.
Hygiopon 1449; (Zernik) 1066.
Hyoscyamin, Wanderung aus dem Pfropfreis in die Unterlage (Meyer, Schmidt) 1636.
Hypersthengabbro im Odenwald (Chelius) 60.
Hypomyceten (Perotti) 1151.
Hyposulfite, siehe: *Thioschwefelsäure.*
Hypovanadinsäurehydrat (Gain) 398.

Ichthynat 1449.
Ichthyol, Best. des S (Hinterskirch) 1220.
Idit, Tribenzacetal- und Triformalverb. (Bertrand, Lanzenberg) 454.
Ignotin, Identität mit Carnosin (Gulewitsch) 413. 1342; (Kutscher) 649.
Ilmenit (Zambonini) 1347.
Imid . . ., siehe: *Imin* . . .
Imine (Atkinson, Thorpe) 728. — cyclische (v. Braun) 350.
Iminobiurete (Schiff) 955.
Iminocyandiphenylpropan (Atkinson, Thorpe) 729.
Iminocyanphenylbuttersäure, Ester (Atkinson, Thorpe) 728.
Iminocyanphenylhexylsäure, Ester (Atkinson, Thorpe) 729.
Iminocyanphenylvaleriansäure, Ester (Atkinson, Thorpe) 729.
Iminodipropionsäure u. Derivv. (Ciamician, Silber) 238; (Stadnikow) 1185.
Iminosäuren, Bldg. (Stadnikow) 1184.
Immunität, in der Industrie (Lévy) 677.
Immunsera, Extraktion der Antikörper (Farbwerke) 141*. — hämolyt. (v. Liebermann) 1750.
Impferde, Wrkg. auf Sojabohnen (Stutzer) 1279.
Indanthren (Farbenfabr.) 775*. — Anwend. zu echten Färbungen auf Stückwaren (Badische) 431*; zu chlor- und bleichechten Färbungen (Erban) 1516*. — Drucken (Farbwerke) 914*. — Einw. von Chinolin u. Säurechloriden (Scholl, Berblinger) 820. — Halogenderivv. u. Einw. von HNO_3 (Scholl, Berblinger, Mansfeld) 729. 730. — Reduktion (Scholl, Stegmüller etc.) 1131. 1133; (Scholl, Steinkopf etc.) 819.
Indazolylazophenyl (Bamberger, Wildi) 479.
Indazylverbindungen aus Hydrazobenzoesäure (Carré) 738.
Indican, des Harns, Quelle beim Hunger (Baumstark, Mohr) 56; Nachw. (Lavalle) 194; mit Persulfaten (Rossi) 1079.
Indicatoren (Schoorl) 300. — acidimetrische u. alkalimetrische (Salm, Friedenthal) 1456. — Dissoziationskonst. (Salm) 502. — mit Farbenumschlag (Schoorl) 502. 586.
Indigo, Abkühlung (Heiduschka) 572. — Ätzen auf Färbungen (Luck) 1161. — Analyse (Orchardson, Wood, Bloxam) 847. — auf der Faser, Einw. von Chloraten (Radkiewicz) 1000. — Best. mit Kaliumtetrasulfonat (Bergtheil, Briggs) 1289. — löslicher (Gerland) 1371*. — Molekulargröße (Vaubel) 48. — natürlicher (Perkin, Bloxam) 1272; (Perkin) 1439. — Reinigung von synthetischem (Badische) 780*. — von Java, V. von Isatin (Perkin) 1273.
Indigoblauschwefelsäure, Abkühlung (Heiduschka) 572.
Indigobraun (Perkin, Bloxam) 1272.
Indigodisulfosäure (Gerland) 1371*.
Indigofarbstoffe, Darst. aus Leukoverbb. (Badische) 779*.
Indigorot, Molekulargröße (Vaubel) 48.
Indirubin, Bldg. (Perkin) 1273. — Unters. (Orchardson, Wood, Bloxam) 847.
Indium, Atomgewicht (Mathers) 1390. — Legierungen mit Pb u. Tl (Kurnakow, Puschin) 1243.
Indiumdichlorid (Mathers) 1391.
Indiumsulfat (Mathers) 1391.
Indiumtribromid (Mathers) 1391.
Indiumtrichlorid (Mathers) 1391.
Indol, Best. u. Trennung von Skatol (Herter, Foster) 70. — Bldg. (Carrasco, Padoa) 571. — Farbrkk. mit Kohlehydraten (Weehuizen) 134. — Glyoxylsäurerk. (Dakin) 910. — Vork. im Mageninhalt (Strauß) 1064.
Indolaminopropionsäure u. Halogenverbb. (Neuberg, Popowsky) 571.
Indole (Angeli, Marchetti) 1542. — Bldg. u. Zers. durch katalyt. Wrkg. von Ni (Carrasco, Padoa) 348.
Indolenine, polymere (Plancher, Ravenna) 111.
Indolinol (Jenisch) 822.
Indolinone (Brunner) 821.
Indophenol (Aktienges. f. Anilinfabr.) 437*. — Suspension (Michaelis, Pincussohn) 320.
Indoxyl, Derivv. (Badische) 383*; (Deutsche Gold- u. Silberscheideanst.) 519*. — u. Homologe (Lilienfeld) 435*.
Indoxylsulfat, Ausscheidung im Harn Irrsinniger (Borden) 1808.
Induktorium, mit Vorschaltwiderstand zur Leitfähigkeitsmessung (Wiss. Inst. f. Lab.-Bedarf) 1233.
Induline, Bldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1194.

Industrie, anorgan. (Rauter) 1711. — und Immunitätsforschung (Lévy) 677.
Induzierte Reaktionen, siehe: *Reaktionen, induzierte.*
Innere Reibung, siehe: *Viscosität.*
Inosit, Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108. — Einfl. auf d. Kaltblüterherz (F. Sachs) 182. — physiol. Verhalten (P. Mayer) 578.
Insektenwachs (Buchner) 359.
Inversion, siehe: *Saccharose.*
Invertin, Einw. v. Licht (Jodlbauer) 1840.
Invertzucker, Einfl. auf d. Saccharimeter Brix (Fribourg) 512. — Viscosität von Lsgg. (Pellet, Fribourg) 631.
Ionen, Bezieh. zu kontraktilen Prozessen (Lillie) 490. — Hydratation (Carroll) 386. — in Luft, Einw. eines magnet. Feldes (Blanc) 1565. — Wanderung bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares (Lorenz, Ruckstuhl) 387; bei natürl. Diffusion von Säuren u. Salzen (Durrant) 442. — Wrkg., auf Kolloide (Duclaux) 1300; bei der Katalyse (Berg, Gies) 1771.
Ionengeschwindigkeit (Carroll) 386. — große (Hantzsch, Caldwell) 1376. — in Flammen (Gold) 1167. — in kleinen Gasmengen (Franck, Pohl) 1525. — in verd. Lsgg. (Jahn) 1610. — in Wasser (Drucker) 1092.
Ionisation, Beziehung zur Farbe (Vignon) 942. 1775. — s. auch: *Dissoziation.*
Ionisierungsmittel, organische, Lösungswärme (Walden) 1379.
Ionproteidverbindungen (Robertson) 901.
Iridisulfat (Rimbach, Korten) 941.
Iridium, Legier. mit Pt, elektr. Widerstand (Willows) 225.
Iridiumsesquicyanid, Doppelsalze (Rimbach, Korten) 941.
Iridiumtetrachlorid u. Doppelsalze (Rimbach, Korten) 940.
Irisöl (Schimmel & Co.) 1413.
Isatin, Farbe der alkal. Lsg. u. Derivate (Heller) 1426. — Hg-Salze (Peters) 733. — Na-Verb., Leitfähigkeit (Deussen, Heller etc.) 1427. — Verb. mit Anisidin (Vorländer) 1775. — V. in Javaindigo (Perkin) 1273.
Isatinkalium (Peters) 733.
Isatinquecksilber (Peters) 733.
Isatinsäure, Na-Salz (Heller) 1427.
Ischämin 581.
Isn (Zernik) 1066.
Isoamyläther, Darst. mittels Chinolinchlorhydrat (Van Hove) 285.
Isoamylamin, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 287.
Isoamylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Isoamylcarbithiosäure (Houben, Pohl) 1736.
Isoamylchlorid (Gleditsch) 463.
Isoamylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Isoamylformamid (Schmidt) 1676.
Isoamyloxyessigsäure, Nitril (Sommelet) 400.
Isoantipyrin, Physiologie (Kobert) 1804. — u. Derivate (Michaelis) 1048.
Isoantipyrinchlorid (Michaelis) 1049.
Isoantipyrindiazoniumchlorid (Michaelis) 1051.
Isoantipyrinrot, siehe: *Isorubazonsäure, Chlormethylat.*
Isoantipyrylurethan (Michaelis) 1051.
Isoborneol (Chem. Fabr. v. Heyden) 198*.
Isobornylmethyläther (Reychler) 1125.
Isobromäpfelsäure (Johnsen) 1587.
Isobrommetacrylsäure (Johnsen) 1588.
Isobuten, Einw. v. HNO_3 (Ssidorenko) 899.
Isobutenchlorhydrin (Krassuski) 1399.
Isobutenoxyd, Einw. von HCl (Henry) 89; (Krassuski) 1399.
Isobutoxyessigsäure, Nitril u. Thioamid (Sommelet) 400.
Isobuttersäure, Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 14. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Entmischung von Lsgg. u. krit. Lösungstemp. (Smirnow) 1522. — Gemische mit W., Oberflächenspannung (Antonow) 1234. — Methylester, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Tolylhydrazid (Brunner) 821.
Isobutylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Isobutylacrylsäure (Sommelet) 874.
Isobutylaldehyd, siehe: *Isobutyraldehyd.*
Isobutylalkohol, Arsenigsäureester (Auger) 400. — Einw. von $KMnO_4$ (Fournier) 1179. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478.
Isobutylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Isobutylcarbithiosäure (Houben, Pohl) 1736.
Isobutyldicyanglutaconimid, Chininsalz (Zublena) 482. — Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Isobutylen . . ., siehe: *Isobuten* . . .
Isobutylendiamin (Ssidorenko) 400.
Isobutylformamid (Schmidt) 1676.
Isobutylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Isobutylglycerindiisoamylin u. -isobutylin (Sommelet) 873.
Isobutylglycerindipropylin (Sommelet) 873.
Isobutylglykolsäure, Nitril (Gauthier) 400.
Isobutyljodid, Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Isobutylphenylhydracrylsäure (Schroeter) 1628.
Isobutylzimtsäure (Schroeter) 1628.
Isobutyraldehyd, Diphenylhydrazon (Mau-

renbrecher) 18. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 1721.
Isobutyrdiacetonamin (Kohn, Wenzel) 456.
Isocamphan, Nomenklatur (Kondakow) 165.
Isochinolinrot, Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098.
Isocrotonsäure (Pomeranz) 704.
Isocumarincarboxyltropein u. Derivate (Jowett, Pyman) 1187.
Isodiazoacetylaminoessigsäure (Curtius, Thompson) 278.
Isodihydrotetrazine (Stollé) 1055.
Isodimethyldioxyadipinsäure (Fittig) 1622.
Isodimethylhexoxylactonsäure (Fittig) 1622.
Isodimethylpentoxylactonsäure (Fittig) 1619.
Isoeugenol, Darst. aus Eugenol (Fritzsche & Co.) 484*.
Isofenchan, Nomenklatur (Kondakow) 165.
Isohydrobenzoin (Law) 340.
Isokodein (Lees, Tutin) 852.
Isomerisation (Delacre) 455.
Isomorphe Gemische, siehe: *Gemische.*
Isomorphe Krystalle, siehe: *Krystalle.*
Isomorphismus (Gossner) 2; (Wyroubow) 1145.
Isomyristicin (Richter) 1742.
Isonitrile, Best. (Guillemard) 669. 1601. — Bldg. (Guillemard) 1186. — Darst. aus AgCN u. Alkyljodiden (Wegscheider, Frankl) 1675. — Einw. v. Alkylierungsmitteln, Metallcyaniden u. Hitze (Guillemard) 948. 1787. — mol. Verbrennungswärme (Lemoult) 408. — Verhalten gegen Metallsalze (Hofmann, Bugge) 1740.
Isonitrophenylglutarsäure (Meerwein, Schroeter) 1624.
Isonitrosoaceton, Dissoziationskonstante (Lundén) 1801. — Einw. v. Diazoverbb. (Borsche) 960.
Isonitrosoacetophenon, Einw. v. Diazoverbb. (Borsche) 960.
Isonitrosoacetylaceton u. Semicarbazon (Sachs, Alsleben) 968. 969.
Isonitrosoäthylcinchotoxin (Rabe) 174.
Isonitrosoaminodihydrotetrazin (Wieland, Bauer) 1684.
Isonitrosobenzoylaceton u. Nitrophenylhydrazon (Sachs, Alsleben) 969.
Isonitrosobenzoylessigsäure, Ester (Wahl) 1085.
Isonitrosobenzylcyanidcarbonsäure (Gyr) 1258.
Isonitrosocinchotoxin (Rabe) 173.
Isonitrosoessigsäure, Nitril, Acetylverb. (Steinkopf, Bohrmann) 1734.
Isonitrosohydrindon (Peters) 727.
Isonitrosoketone, Affinitätskoeffizient und Hydrolyse der Salze (Lundén) 1801.
Isonitrosomethylcinchotoxin (Rabe) 174.
Isonitrosomethylpyrazolon, Affinitätskonst. (Lundén) 1801.
Isonitrosonitrosoaminobuttersäure, Nitri- (Lublin) 472.
Isonitrosonitrosoaminophenylpropionsäure, Nitril (Lublin) 472.
Isonitrosonitrosoaminotolupropionsäure, Nitril (Lublin) 471; (v. Meyer) 472.
Isonitrosotoluylessigsäure, Nitril (Lublin) 472.
Isonitrosotolylisoxazolon (Posner, Oppermann) 40; (Lublin) 472.
Isophthalsäure, Absorptionsspektrum (Hartley, Hedley) 1824.
Isopral, siehe: *Trichlorisopropylalkohol.*
Isopren u. Dibromid (Blaise, Courtot) 99.
Isopropyladipinsäure, Ester (Kötz) 250.
Isopropylalkohol, Bldg. durch elektrolyt. Reduktion von Aceton (Tafel) 17. — Reduktion mit Ni (Ipatjew) 1721.
Isopropylbutylcarbinol u. Derivv. (Muset) 1313.
Isopropylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Isopropylcyclohexanon u. Derivv. (Kötz) 248.
Isopropylcyclohexanoncarbonsäure, Ester u. Semicarbazon (Kötz) 249.
Isopropylcyclopentanon u. Semicarbazon (Kötz) 250.
Isopropylcyclopentanoncarbonsäure, Derivate (Kötz) 250.
Isopropyldicyanglutaconimid, Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Isopropyldimethylpentanol, cyclisches (Semmler) 567.
Isopropyljodid, Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Isopropylmethylcyclopentanoncarbonsäure Ester (Kötz) 250.
Isopropylphenylacetaldehyd u. Semicarbazon (Tiffeneau) 1579.
Isopseudoselenopyrin u. Derivv. (Michaelis) 1050.
Isopyramidon, siehe: *Dimethylaminoisoantipyrin.*
Isorhodanatoaquotetramminkobaltsalze (Werner) 1113.
Isorhodanatonitrotetramminkobaltisalze (Werner) 1113.
Isorhodanatopentamminkobaltisalze (Werner) 1113.
Isorosindon, Einw. v. NH_2OH etc. (O. Fischer, Arntz) 120; (Kehrmann, Prager) 1436.
Isorubazonsäure u. Chlormethylat (Michaelis) 1050. 1051.
Isosaccharin, Einw. v. alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 26.
Isosafrolpentabromid (Hoering) 1254.
Isoselenopyrin u. Derivv. (Michaelis) 1049.
Isoserin, Bldg.; Naphthylcyanat (Neuberg.

Mayer) 1029. — optisch-aktives u. Benzoylerbb. (E. Fischer, Jacobs) 1318.
Isothiopyrin u. Derivv. (Michaelis) 1049.
Isothiopyrintrioxyd (Michaelis) 1049.
Isotonie des Mineralwassers (Bergell, Laband) 1143.
Isovaleraldehyd, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 1720. 1721.
Isovaleraldehydammoniak, Einw. v. HCN (Ciamician, Silber) 288.
Isovaleriansäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 14. — Santalolester (Chem. Fabr. von Heyden) 1469*.
Isovalerophenon (Schroeter) 1628.
Isozimtsäure (Erlenmeyer, Barkow etc.) 962.
Itaconsäure, Anhydrid, Einw. von NH_3 (Rossi) 1028.

Jasmiflorin (Vintilesco) 902.
Jasmineen, Glucoside (Vintilesco) 902.
Jasmipikrin (Vintilesco) 902.
Javamandelöl (Wedemeyer) 743.
Jod, Best. von Ionen bei Ggw. von Chlor- u. Bromionen (Rupp, Horn) 64. — Dampfdruck (Baxter, Hickey etc.) 928. — Einw. auf Peroxydase (Bach) 573. 1442. — Elektrolyse der Lsg. in KJ (Brunner) 1013. 1306. — elektrolyt. Herst. aus Abwasser (Rinck) 1559*. — Funktion in Seealgen (Scurti) 281. — Injektion mit Guajacol (Maraldi) 1450. — Lsg. in KJ, Stromspannung bei der Elektrolyse (Brunner) 1013. — Molekulargröße (Beckmann) 1382; in Nitrotoluol (v. Ostromisslensky) 384. — polymorphe Modifik. (v. Fedorow) 1171. — Temperaturstrahl. des Dampfes (Fredenhagen) 1289; (Reinganum) 1381. — Verteilung bei tuberkulösen Tieren (Loeb, Michaud) 1276.
Jod ..., siehe auch: *Halogen* ...
Jodacetaniliddichlorid, Einw. von Hitze (Caldwell, Werner) 1197.
Jodacetophenondichlorid, Einw. v. Hitze (Caldwell, Werner) 1197.
Jodäthenylamidoxim u. Acetylverb. (Steinkopf, Bohrmann) 1785.
Jodalbin 1450.
Jodaminodiphenyl (Gelmo) 474.
Jodanilin, Indulinbldg. (Ostrogovich, Silbermann) 1195.
Jodbehensäure (Farbenfabr.) 434*. — Ca-Salz (Farbenfabr.) 773*.
Jodbenzol, Einw. von Cl u. Thallochlorid (Thomas) 714.
Jodbenzylchlorid u. Dichlorid (Caldwell, Werner) 1198.
Jodbutylamin, Benzoylverb. (v. Braun, Beschke) 276.
Jodbutylphenyläther (v. Braun, Beschke) 828.
Joddiphenyloxaminsäure (Gelmo) 474.
Jodeisensirup, Wertbest. (Rupp, Kost) 1284.
Jodeiweißkörper, jodbindende Gruppe (Henze) 1140.
Jodessigsäure, Nitril, Verb. mit $AgNO_3$ (Scholl, Steinkopf) 457.
Jodfettsäuren aus Öl-, Elaidinsäure etc. (Farbenfabr.) 434*.
Jodgorgosäure (Henze) 1140.
Jodhexylphenyläther (v. Braun, Müller) 277.
Jodid-Jodatgemisch, hydrolyt. Wrkg. auf NH_4-Salze (Moody) 393. 695.
Jodin 1449.
Jodipin (Zernik) 1066.
Jodkaliumsalbe, Wertbest. (Rupp, Kost) 1284.
Jodmethyläthylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Jodnitroanilin (Körner, Contardi) 541.
Jodoanisol (Mascarelli, Martinelli) 1322.
Jodobenzol, Einw. auf belichteten Benzaldehyd (Mascarelli) 33. 884. — kryoskop. Verh. in Ameisensäure (Mascarelli, Martinelli) 1322.
Jodofan (Zernik) 1065.
Jodoform, Zerfall in pflanzlichen Ölen (Popow) 848.
Jodometrie, Urmaß (Riegler) 503.
Jodoniumverbindungen, Einfluß auf die Drehung der Weinsäure (Příbram) 1402.
Jodosoacetanilid (Werner) 245.
Jodosoacetophenon (Werner) 244.
Jodotoluol (Mascarelli, Martinelli) 1322.
Jodpalmitinsäure, Ca-Salz (Farbenfabriken) 773*.
Jodpentan (Clarke) 624.
Jodphenylhydrazin, Einw. v. Chloressigsäuren (Busch, Meussdörffer) 1038.
Jodpräparate (Farbenfabr.) 773*.
Jodsäure, Einw. von Holzkohle (Lemoine) 1246.
Jodstearinsäure (Farbenfabr.) 435*. — Ca-Salz (Farbenfabr.) 773*.
Jodthiophen, Einw. v. Cl (Werner) 244.
Jodtoluoldichlorid (Caldwell, Werner) 1197.
Jodwasserstoff, Oxydation mit Chromsäure bei Ggw. v. As_2O_3 (de Lury) 1484. — photochem. Oxydation durch O (Plotnikow) 929.
Johannisbeersaft (Thamm, Segin) 984; (Juckenack, Büttner etc.) 985.
Johannisbeersirup (Juckenack, Büttner) 985.
Juglon, Nachweis (Brissemoret, Combes) 994.
Juniperus Sabina, phoenicea, communis, oxycedrus, ätherische Öle (Rodié) 814.
Jute u. Samen (Kobert) 1273.

K..., siehe auch: *C*...

Kadeöl (Rodió) 814.

Kadmium, siehe: *Cadmium*.

Kämpferitrin (Perkin) 1489.

Kämpferol (Orchardson, Wood, Bloxam) 847. — V. in Indigo (Perkin) 1489.

Käse, Best. des Caseins (Trillat, Sauton) 589; von Fett (Scala) 671. — braunrote Färbung (Gruber) 1212. — Klassifikation (Rodella) 417. — Propionsäuregärung im Emmentaler (v. Freudenreich, Jensen) 421. — Reifung von Edamer (Boekhout, de Vries) 866. — von Schafmilch, Nachweis von Margarine (Scala) 671. — V. von Aldehyden (Trillat, Sauton) 1218. 1447.

Käseprodukt, fermentiertes (Beddies) 316*.

Kaffee, als Ursache des V. von Pyridinmethylchlorid im Harn (Kutscher, Lohmann) 1058. — Bakteriologie (Kühl) 419. — Surrogate (v. Czadek) 982.

Kaffeebohne, Anwendung zur Herst. von Spiritus (Pique) 1602.

Kaffein, Affinitätskonstante (Wood) 541. — Best. in Arzneimitteln (Katz) 1465. — der Kaffeebohne (Pique) 1602. — Einw. von C_2H_5MgBr (Schulze) 1736. — gerbstoffartige Verbb. (Brissemoret) 1030.

Kakao (Beckurts) 287; (Neumann) 287; (Dekker) 1809. — als Nahrungs- u. Genußmittel (Neumann) 1144. — Best. der Rohfaser (Matthes, Rohdich) 875; (Ludwig) 670; (Matthes) 670; von Saccharin (Van den Driessen Mareeuw) 1155. — Gehalt an Cellulose, Lignin u. Cutin (Fincke) 1141. — Kohlehydrate (Maurenbrecher, Tollens) 53.

Kakaobohnen, Rösten u. Aufschließen (Wendt) 918*.

Kakodylsäure, Affinitätskonstante (Veley) 403. — Na- u. Fe-Verb. (Barbano) 747. — Natriumsalz (Carlson) 191.

Kaliendlaugen, elektrolyt. Darst. von Br u. J (Rinck) 1559*.

Kaliol 580.

Kalium, At.-Gew. (Richards, Staehler) 9. — Dichte (Richards, Brink) 1016. — Fällung (Leffmann) 372. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093; (Jahn) 1661. — Legierung mit Na, Bldg. an Erdleitungen (Bassett) 1245. — Na-Hg-Verb. (Jänecke) 454. — Nachweis mittels Phosphormolybdänsäure (Schlicht) 424; mit Phosphorwolframsäure (G. Meyer) 909. — Trennung von Na (Makowezki) 302; als Chloroplatinat (Morozewicz) 1512. — Verbb. mit Hg (Jänecke) 984. — Wrkg. auf 1 Mol. H_2O (de Forcrand) 146.

Kaliumboryltartrat (Grossmann) 461.

Kaliumbromat, Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsg. (Jahn) 1661. — normale Lsgg. (Duncan) 1073.

Kaliumbromid, Best. von Cl (Andrews) 1597. — Leitfähigkeit in CH_3OH u. A. (Stenquist) 527. — Lösungswärme in W. (Brönsted) 202.

Kaliumcarbonat, App. zur Darst. aus Wolle (Bernhardt) 79*. — Dichte (Berkeley) 1068. — Doppelsalz mit $CaCO_3$ (Bütschli) 1138. — Kaustizierung (Le Blanc, Novotný) 74.

Kaliumchlorat, gefährliches (Gartenmeister) 1565; (Couleru) 1566; (Landolt) 1566; (Marquart) 1566. — Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsg. (Jahn) 1661.

Kaliumchlorid, reines (Richards, Staehler) 9. — Elektrolyse von geschmolzenem mit $PbCl_2$ (Lorenz, Ruckstuhl) 387. — Erstarrung mit KF (Plato) 1096. — Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsg. (Jahn) 1660. — Leitfähigkeit in CH_3OH u. A. (Stenquist) 527. — Schmelzen mit K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ u. AgCl (Shemtschushny) 867. — spezifische Wärme von gel. (Brönsted) 203. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610.

Kaliumchromat (Koppel, Blumenthal) 1386. — katalyt. Wrkg. (Spitalsky) 1309. — Schmelzen mit KCl (Shemtschushny) 867.

Kaliumcyanid, siehe: *Cyanwasserstoff*.

Kaliumdichromat, Bldg. von Krystallen (Liesegang) 1453. — Einw. von Bernsteinsäure (Werner) 831. — katalyt. Wrkg. (Spitalsky) 1308. — Leitfähigkeit u. Viscosität von geschmolzenem (Lorenz, Kalmus) 1659. 1660. — Schmelzen mit KCl (Shemtschushny) 867.

Kaliumfluorid, Erstarrung mit KCl (Plato) 1096.

Kaliumhydroxyd, Brechungsexponent von Lsgg., Überführungszahl (Briner) 445. — Überführungszahl (Nordström) 695.

Kaliumjodat, Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsg. (Jahn) 1661.

Kaliumjodid, Leitfähigkeit in CH_3OH u. A. (Stenquist) 527. — Lösungs- u. Dissoziationswärme in organ. Lösungsmitteln (Walden) 1611.

Kaliumkobaltimolybdat (Friedheim, Keller) 398.

Kaliumkupfertetrasulfid (Biltz, Herms) 1094.

Kaliummetaborat (Guertler) 1518*.

Kaliumnatriumchromat (Wyroubow) 839.

Kaliumnatriumseleniat (Wyroubow) 839.

Kaliumnatriumsulfat (Wyroubow) 839.

Kaliumnitrat, Leitfähigkeit u. Viscosität von geschmolzenem (Lorenz, Kalmus) 1659.

Kaliumoxyd (Rengade) 610.

Kaliumpermanganat (Patterson) 451. — Eisen als Titersubstanz (Kinder) 663.

— jodometrische Titerbest. (Milobendzki) 665. — Titrierung von reduzierenden Lsgg. (Guichard) 223.
Kaliumsilberthiosulfat, NH_3-haltiges (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Kaliumsulfat, Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610.
Kaliumthallichromat (Hawley) 1755.
Kaliumverbindungen, entgiftende Wrkg. gegenüber NaCl (Loeb) 183. — Isomorphismus mit den Na-Verbb. (Kurnakow, Shemtschushny) 867.
Kalk, Assimilation aus Kalkphosphaten durch Tiere (Köhler, Honcamp etc.) 906. — Düngewrkg. (Fickendey) 289. — Einfluß auf Phosphatdüngung (Westhauser, Zielstorff) 907. — Einw. von Mg (Guntz) 1613. — Entladung negativer Elektrizität (Horton) 1722. — Gehalt in Blättern (Seissl) 1441. — Löslichkeit in $CaCl_2$ (Arndt) 696. — Rolle in basischen Silicaten (Kochs) 429.
Kalk ..., siehe auch: *Calcium* ...
Kalkäscher, siehe: *Gerberei.*
Kalkkonkretionen (Blanck) 906.
Kalksalpeter, Wrkg. (Stutzer) 1279.
Kalkstein, thermolumineseierender (Beljajew) 1215.
Kalkstickstoff (Bredig) 1095; (Foerster, Jacoby) 1384. — Darst. (Carlson) 429. — Wrkg. (Stutzer) 289. — siehe auch: *Calciumcyanamid.*
Kamacit (Smith) 1754.
Kamala (Telle) 48. 1333.
Kamillenöl (Haensel) 1332.
Kampf ..., siehe: *Camph* ...
Kanalstrahlen (Thomson) 1768. — in zusammengesetzten Gasen, Spektren (Kinoshita) 1010. — metallzerstäubende Wrkg. (Kohlschütter) 145.
Karamel in Weinessig, Walkererdeprobe (Dubois) 996.
Karb ..., siehe: *Carb* ...
Kardamomenöl, aus Ceylon (Wallach) 163.
Kartoffel, Entstehung des Solanins (Weil) 1058. — Gehalt an Solanin (v. Morgenstern) 903. — Stärke u. Trockengehalt (v. d. Heide) 1455. — V. von Atropin in Knollen (Lindemuth) 282. — Wasserverbrauch (v. Seelhorst) 290. — Wrkg. von $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ (Süchting) 1280.
Kastration u. Stoffwechsel bei Osteomalacie (Mc Crudden) 838.
Katalase, des Blutes (Vandevelde) 743. — der Frauenmilch (v. d. Velden) 1342. — der Zuckerrübenwurzel (Staněk) 573.
Katalysatoren, organ. (Bokorny) 831.
Katalyse (Raschig) 443. 444; (Bredig) 444. 1305; (Luther) 444. — bei hohen Temperaturen u. Drucken (Ipatjew) 1720. 1721. — durch Chromsäure u. Salze (Spitalsky) 1808. — Wrkg. der Ionen (Berg, Gies) 1771.
Kathode aus Cu, in HNO_3 (Turrentine) 867.
Kathodenstrahlen, Energie u. Energie der X-Strahlen (Carter) 926.
Kaustizierung (Le Blanc, Novotný) 74.
Kautschuk, Koagulation des Saftes (Henri) 1140. — Nitrosite u. Analyse (Alexander) 1795. — Verzögern der Milchsaftgerinnung (Morisse) 148*. — von Ficus Vogelii (Spence) 1207. — Vulkanisation u. Formel (Ditmar) 964. — Zus. u. Unters. (Schidrowitz, Kaye) 1368.
Keimpflanzen, V. von NH_3 (Castoro) 977.
Keimung, Reizung durch H- u. OH-Ionen (A. Fischer) 1636. — Reizwrkg. durch Mischungen kolloid. Lsgg. (Micheels, de Heen) 1441. — siehe auch: *Samen.*
Kermes (Bougault) 1285.
Kesselstein, Verhütung (Deterling) 440*.
Ketene (Staudinger) 1259; (Staudinger, Klever) 1260.
Ketoaldoxime, Einw. von Diazoniumsalzen (Borsche) 960.
Ketoanisylparaconsäure, Ester (Gault) 740.
Ketocarbonsäureesteracylhydrazone (Bülow, Lobeck) 944; (Curtius, Darapsky etc.) 1802.
Ketochinazolincarbonsäure (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Ketocyandiphenylpropan (Atkinson, Thorpe) 729.
Ketodihydrobenzothiazin (Friedländer) 1586.
Ketodihydrochinazolincarbonsäuren (Bogert, Wiggin etc.) 975. 976.
Ketodimethyltetrahydrobenzol u. Derivv. (Crossley, Renouf) 1039.
Ketohexahydrobenzoesäure u. Derivv. (Perkin, Tattersall) 566.
Ketone, Ammoniakverbb. (Thomae) 808. — Bldg. aus Aldehyden durch Diazomethan (Schlotterbeck) 796. 1793; (H. Meyer) 1118; aus Glykolen, Äthylenoxyden u. Halohydrinen (Tiffeneau) 1577; aus substit. Glykolen (Stoermer) 816. — cyclische, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Köhler) 1538. — Kondens. mit Terephthalaldehyd (v. Lendenfeld) 341. — Reduktion (Apitzsch) 1748. — Thioderivv. (Fromm, Ziersch) 20. — Umwandlung in tertiäre Alkohole (Sommelet) 872. — Verbb. mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 1197. 1742; mit Metallhalogeniden (Thomas) 1248.
Ketonitrophenylparaconsäure, Ester (Gault) 740.
Ketonsulfoxylsäuren (Farbwerke) 855*.
Ketooxyphenylparaconsäure, Ester (Gault) 740.
Ketophenylparaconsäure, Ester (Gault) 740.

Ketosäuren, Derivv. (Guareschi) 382. — Ester, Bldg. (Moureu, Lazennec) 25; Verseifungsgeschwindigkeit (Goldschmidt, Scholz) 876. — Nitrile (Moureu, Lazennec) 1402.
Ketoxime, Bldg. (Wieland) 1678. — Bildungsgeschwindigkeit (Petrenko-Kritschenko, Kantschew) 331.
Ketten, von Flüssigkeiten mit gleichen Endpunkten (Guyot) 1720. — siehe auch: *Elemente, galvanische.*
Kieselfluorwasserstoff, Analyse (Schucht, Möller) 66. — Best. neben HCl u. NaCl (Kohn, Wessely) 1073.
Kieselsäure, Best. in Porzellanschalen (Kortright) 1152. — Einw. von H (Dufour) 367. — kolloidale (Kempe) 392; (Jordis) 392; Anw. zur Agglutination (v. Liebermann) 1750. — s. auch: *Silicate.*
Kieselsäuren (Sommerfeldt) 753. — Darst. (Himmelbauer) 292; (Fogy) 292.
Kimberlit (Voit) 1147.
Kinase, V. in Kuhmilch (Hougardy) 1442.
Kinoin (v. Kostanecki, Tambor) 263.
Kirschsaft (Thamm, Segin) 984; (Juckenack, Büttner etc.) 984.
Kirschsirup (Juckenack, Büttner etc.) 985.
Kleber, Anw. zur Darst. eines Nährmittels (Dumitriu) 384*.
Klebevermögen (Ssadikow) 1487.
Kleie, Nachw. von Reisspreu (Kinkels) 1462.
Knallgaskette (Haber, Fleischmann) 320; (Haber, Foster) 320; (Haber, Patterson) 321; (Patterson) 524; (Haber) 686.
Knallgasreaktion, Geschwindigkeit (Rowe) 1661.
Knallquecksilber, Zündsätze (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-Ges.) 439*.
Knallsäure (Wieland) 797. 1677. — Konstit. (Jowitschitsch) 457. — Tl-Salz (Hawley) 1755.
Knochen, bei Osteomalacie (Mc Crudden) 487. — Reinigung für die Leimfabrik (Siegfried) 76*.
Knochenmehl, Einfl. von $(NH_4)_2SO_4$ auf die Wirksamkeit der Phosphorsäure (Böttcher) 907.
Ko . . ., siehe auch: *Co* . . .
Koagulation durch Borate (Van Laer) 834.
Kobalt, Atomgew. (Baxter, Coffin) 221. — Dest. (Moissan) 1243. — Legierungen mit Ag (Petrenko) 1312. — Nachweis (Alvarez) 424. — Trennung von Mn u. Fe durch KNO_2 (Funk) 668.
Kobaltbromid, komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltchlorid, Absorptionsspektrum bei Ggw. von $CaCl_2$, $CaBr_2$ u. $AlCl_3$ (Jones, Uhler) 699. 1242. — Analyse (Baxter, Coffin) 221. — komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltdithionat, komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltimolybdate (Friedheim, Keller) 396.
Kobaltjodid, acetanhydrid- u. acetonhaltige Doppelsalze (Cambi) 1531.
Kobaltnickelarsenide, V. in Ontario (Miller) 1509.
Kobaltnitrat, komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltokaliumkobaltit (Bellucci, Dominici) 1530.
Kobaltoxyd, kolloidales enthalt. Präparate (Kalle & Co.) 856*.
Kobaltrhodanid, komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltsalze, Absorptionsspektren der Lsgg. in Methylalkohol, A. u. Aceton (Jones, Uhler) 1242. — stereoisomere Diaquodiäthylendiamin- etc. -Verbb. (Werner) 613. 614.
Kobaltsulfat, komplexe Verbb. (Werner) 793.
Kobaltsulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Kodein, amorphes (Knorr, Hörlein) 353. — optische Isomere (Lees, Tutin) 352.
Kohle, Adsorptionskraft (Rosenthaler, Türk) 297; (Rosenthaler) 298. — Adsorption von Lsgg. (Freundlich) 441. — Anw. für Tiegel (E. Müller) 1373. — Autoxydationswrkg. (Stoklasa, Ernest etc.) 1275. — neutralisierende Wrkg. auf Trypsin (Hedin) 830.
Kohlehydrate (Pfeiffer) 1682. — Einfluß auf die Denitrifikation (Stoklasa, Vitek) 59. — Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107. — Farbrkk. mit Indol u. Skatol (Weehuizen) 134. — Trennung durch Reinhefen (König, Hörmann) 843. — Verdauung im Magendarmkanal (London, Polowzowa) 126.
Kohlen, der Philippinen (Cox) 1598. — Gehalt an Feuchtigkeit (Somermeier) 190. — Heizung mit staubförm. (Geipert) 1000. — siehe auch: *Steinkohlen etc.*
Kohlendestillation, Verteilung des N (Mc Leod) 1469.
Kohlengas, siehe: *Leuchtgas etc.*
Kohlenoxyd, Aufnahme durch das Nervensystem (Hoke) 829. — Best. im Tabakrauch (Tóth) 676. — Einw. auf Nickelerze (Mond nickel Co.) 917*. — Grenzkurve (Happel) 1375. — Nachweis u. Best. (Gréhant) 422. — Sperrflüss. (Kempf) 33.
Kohlensäure, App. zur Best. (Teclu) 1766; zur Entw. (Young, Caudwell) 1230. — Assimilation (Willstätter) 275. — Aufnahme bei Synthesen (Brunner) 1405. — Best. (Rebenstorff) 507; im Bier (Reinke, Wiebold) 371. — Dampfdruck

von fester (du Bois) 948. — Dissoz. bei hoher Temp.; Darst. von reiner (Langmuir) 6. — Einw. auf Alkalisalze (Weil) 1307; (Raikow) 1307; auf Basen bei tiefer Temp. (Peters) 1314; auf Metallhydroxyde (Raikow) 695; auf Methylorange (v. Szyszkowski) 1304. — Ester, Verbb. mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 1736. — Salze, elektrolyt. Bldg. (Hostelet) 386; in amerik. Boden (Alway, Mc Dole) 1218. — Sperrfl. (Kempf) 33. — technische u. fl. (Thiele, Deckert) 1756. — Zusammendrückbarkeit u. Kondens. mit H (Verschaffelt) 447.

Kohlenstaub, Demonstr. der Explosion mit Gasen (Engler) 1374.

Kohlenstickstoff (Finger) 1080.

Kohlenstoff, amorpher, Einw. auf Alkohole (Senderens) 1245. — App. zur Best. (Kleine) 584. — asymm., Stereoisomerie (Scholtz, Wassermann) 972. — Atomgew. (Berthelot) 606. 787. — direkte Verb. mit H (Pring, Hutton) 228. 1397. — dreiwertiger (Schmidlin) 255. — Einw. von N (Berthelot) 1111. — Identität der Valenzen (Henry) 1312. — Löslichkeit in Barium- u. Strontiumcarbid (Kahn) 931; in MnS (Houdard) 694. — Refraktion von gasförm. (Amar) 788. — Valenz (Obermiller) 950. — Verh. beim Erzfrischen (Naske) 1230.

Kohlensuboxyd (Diels, Meyerheim) 631.

Kohlenwäsche, Abwasser (Nolte) 851.

Kohlenwasserstoffe, aromatische, mit Pseudoallylkette (Tiffeneau) 1200; Oxydation (Law, Perkin) 1188; Trennung durch Fällung aus alkoh. Lsg. (Charitschkow) 1788. — cyclische, Bldg. aus ungesätt. SS. der Sorbinsäurereihe (Döbner) 533. 534. — der Paraffinreihe, Molekularvol. (Le Bas) 399; Schmelzp. (Tsakalotos) 702. — expl. Verbrenn. (Bone, Drugman etc.) 328. — gesättigte, mit 2 Isopropylgruppen, Einw. von HNO_3 (Konowalow) 400. — Schmelz- u. Siedepunkte (Hinrichs) 1312. — ungesättigte der Äthylenreihe, Darst. (Senderens) 1246.

Koji (Saito) 1362.

Koks, Weltersche Zahl (Langbein) 517.

Kolben zum Aufschließen für stoßende Substst. (Mastbaum) 1297. — Zuschmelzen (Raikow) 522.

Kollagen, Einw. von CS_2 und Alkalien (Ssadikow) 1437.

Kollidin, aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1191.

Kollodiumwolle (Lunge) 947; (Guttmann) 1029. — Acetylverb. (Lederer) 434*.

Kolloidale Lösungen, siehe: *Lösungen.*

Kolloide (A. Müller) 385; (Duclaux) 1299. — Abscheid. aus wss. Lsgg. durch Benzin (Winkelblech) 4; v. gelösten (Winkelblech) 1518*. — Doppelbrechung durch elektr. Endosmose (Malcolm) 321. — elektr. Synthese (Svedberg) 1089. — Entfernung aus ihren Lsgg. (Michaelis, Rona) 356. — in der Physiologie (Pauli) 484. — Koagulation (Rohland) 385. — Schutzwrkg. auf Tonboden (Fickendey) 288. — u. Giftwirkung (Hausmann, Kolmer) 1845. — u. Zellstofforschung (Vieweg) 677. — Verh. zu Chinasäure (Traube, Wolffenstein) 1472*.

Kolloidumhüllung (Michaelis, Pincussohn) 820.

Kolophonium, Autoxydation (Fahrion) 1126. — Best. von Lacken (Gill) 518. — Viscosität (Glaser) 1568.

Komplexe Gruppen, siehe: *Atomgruppen.*

Komplexverbindungen (Werner) 688. — Einfl. der Ringbindung auf die Beständigkeit (Tschugajew) 1178. — molekulare, Bldg. in flüss. Zustand (Holmes) 18. 625.

Konfigurationslehre von Van't Hoff-Wislicenus (Michael) 1025.

Kongo (Schoorl) 300. — Verh. zu W. (Schoorl) 508. — Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502.

Konservierung mit Salicylsäure (Wiley) 1059.

Konstantan, Wärmeausdehnung (Henning) 1564.

Konstanten, chemische, Bedeutung (Richards) 1658. — physikal.-chem. Berechnung (Redgrove) 1616.

Konstitution, Bez. zur Farbe (Kauffmann) 226. 543. 942. 1116; (Hantzsch) 1693; zu Farbe u. Fluorescenz (Silberrad) 549; (Green) 1121; zur Fluorescenz u. Luminescenz (Webster) 525; zur krystallograph. Struktur (Barlow, Pope) 2. — siehe auch: *Konfiguration.*

Konstitutionswasser (Coblentz) 608.

Kontaktprozeß, s.: *Schwefelsäureanhydrid.*

Kontaktwirkungen in der biolog. Chemie (Bokorny) 881.

Konzentrieren v. Flüss. (Prache, Bouillon) 914*.

Kopale, amerikan. (Coffignier) 517.

Kot, siehe: *Faeces.*

Kotarnin, Phthalate (Knoll & Co.) 595*. — Schmelzp. (Dott) 741.

Krabbenextrakt (Ackermann, Kutscher) 982.

Krauseminzöl (Haensel) 1382.

Kreatin, Best. im Fleisch (Grindley, Woods) 911. — Bindung im Muskel (Urano) 487. — Einw. von Säureanhydriden, Phthalylverb. (Urano) 462. — Verh. im Stoffwechsel (af Klercker) 1060.

Kreatinin, Ausscheid. bei Fieber (Leathes) 1553. — Best. im Fleisch (Grindley,

Woods) 911. — Bldg. aus Eiweiß (Seemann) 1590. — Einw. von Säureanhydriden; Benzoylverb. (Urano) 462. — Verh. im Stoffwechsel (af Klercker) 1060.
Kreosapol 1449.
Kresol (Carrasco, Padoa) 571. — Al-Salz (Cook) 545. — Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — des Handels (Emde) 748. 1067. — Einw. der Na-Verb. auf Bromfettsäureester (Bischoff) 92. — Einw. v. Br (Zincke) 804; v. CO_2 (Brunner) 1405. — Kondens. mit Zimtsäurechlorid (Neurath) 720. — Mischbarkeit der alkal. Lsgg. mit wasserunl. Verbb. (Scheuble) 1033. — Nachweis im Essig (Malacarne) 994. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Überführ. in Alkylidendihydrobenzolderivv. (Auwers, Hessenland) 1582. — u. Derivv., Einw. v. CCl_4 u. $AlCl_3$ (Zincke, Suhl) 240. — Vergiftung (Wandel) 835.
Kresolmethylätheraldehyd, Verb. mit Aminozimtsäureester u. Aminoacetophenon (Vorländer) 1776.
Kresorcin u. Derivv. (Luther) 547.
Kresorcindisazobenzol (Luther) 547.
Kresoxybuttersäure, Kresylester (Bischoff) 92. 93.
Kresoxyisobuttersäure, Kresylester (Bischoff) 92. 93.
Kresoxyisovaleriansäure, Kresylester (Bischoff) 92. 93.
Kresoxypropionsäure, Kresylester (Bischoff) 92. 93.
Kresyläthyläther (Autenrieth, Mühlinghaus) 241.
Kresyläthylalkohol u. Derivv. (Grignard) 1033.
Kresylcyclohexen (Sabatier, Mailhe) 1696.
Kritische Temperatur, siehe: *Temperatur*.
Kritischer Zustand (Travers, Usher) 4; (Timmermans) 1478.
Krotalusgift (Morgenroth, Rosenthal) 575.
Kryoskop (Giran) 1374.
Krypton, Zeemansches Phänomen (Lohmann) 1011. — Zustandsgleichung (Happel) 206.
Krystallalkoholate (Menschutkin) 871.
Krystalle, Absorption u. Temp. (Becquerel) 1090. — anomale Ätzfiguren (Sommerfeldt) 985. — Bldg. (Liesegang) 1453. — Best. der Dichte (Berkeley) 1068. — bisphenoidisch-tetragonale (Weyberg) 1308. — Darst. aus schwer krystallisierbaren Verbb. (Guertler) 1518*. — Färben (Gaubert) 1508. — fließende, Gestaltungskraft (Lehmann) 604. — flüssige (Vorländer) 340; (Rotinianz, Rotarski) 468; (Lehmann) 1008; (Weinberg) 1009; (Friedel) 1658; (Vorländer) 1775; und Kontinuität d. Aggregatzustandes (Fuchs) 319. — isomorphe, opt. Eigensch. (Wulff 497. — schraubenförmige Einwicklung (Wallerant) 88. 460. 1477. — Struktur. Bez. zur chem. Konstitution (Barlow, Pope) 2. — Wachstum auf anderen (Wyroubow) 1145. — Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit (Andrejew) 1167. — Zwillinge (Johnsen) 1594.
Krystallisation, Einfluß von Licht (Alefeld 387. — Geschwindigkeit bei isomorphen Gemischen (Bogojawlenski, Ssacharow 1719. — in indifferenten Gasen (Steinkopf) 784. — periodische Erscheinungen (Alexejew) 875. — spontane bei Überschmelzung u. Übersättigung (de Coppet 1237. — Vorrichtung (Schicht) 1604*.
Krystallisationsaffinität (Brönsted) 203.
Krystallisationswasser (Morosow) 1718.
Krystallponceau, Verbb. mit Phenylglycin. Anthranilsäure u. Guanidin (Suida) 678.
Krystallviolett, Einw. von Jod-KJ (Pellet. Gillieron) 1259. — naphthochinonsulfosaures Salz (Sachs, Berthold) 1749. — Verb. mit Anthranilsäure (Suida) 678.
Krystallwasser, Molekularwärme (Nernst 688. — u. Konstitutionswasser (Coblentz 603.
Kühler (Ellis) 601; (Kobe) 1297.
Kuhmilch, siehe: *Milch*.
Kullensissäure (Zopf) 1424.
Kupfer, anodische Auflsg. (Shukow) 1243. — Best., durch Elektrolyse (Foerster) 63; gasometrische mit Hydrazinsulfat (de Girard, de Saporta) 1808; mittels Acetylen (Erdmann) 1074; (Erdmann, Makowka) 1074. — Darst. aus Abfällen nickelplattierter Bleche (Richter) 594. — Dest. der Legierung mit Ag (Moissan. Watanabe) 702. — Einw. von Beimengungen auf die Rk. mit HNO_3 (Stansbie 824; von KOH (Antonow, Malyschew 825; von P (Heyn, Bauer) 529. — elektrolyt. Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — Legierungen mit Ni (Guertler, Tammann) 620; mit Ni u. Au (Kurnakow. Shemtschushny) 1727; mit Pb (Dannert 316*; mit Pd (Ruer) 87; mit Te (Puschin 1726; mit Sn (Shepherd, Blough) 327. — Leitfäh. (Bädeker) 1567. — passives u. anod. Verh. in NaOH (Müller) 1436. — reines, Darst. (Vigouroux) 794. — Rolle im Fe (Lipin) 851. — Silicierungsgrenze (Lebeau) 1394. — Substitution durch Zn (Vandevelde) 1392. — Titration mittels KJ (Cantoni, Rosenstein 508. — Trennung von As (Gooch, Phelps 758; von Sb (Jannasch, Heimann) 423. — Unters. von elektrolyt. raffiniertem (Koch) 668. — Verwendung zu Kathoden in HNO_3 (Turrentine) 867. — volum. Best. mit KJ (Moser) 910. —

— Vork. im Eisen (Wedding, Müller) 592; im Stahl (Dillner) 592. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564. — Wrkg. im Boden (Stutzer) 289.
Kupfer . . ., siehe auch: *Cupr*...
Kupferammoniumchlorid, Anw. zur Unters. des Gefüges von Fe (Heyn) 910.
Kupfercaesiumthiosulfat (Meyer, Eggeling) 1488.
Kupfercarbonate, Bldg. von natürl. (Millosevich) 582.
Kupferhaloide, Bandenspektren (Derichsweiler) 618.
Kupferlösungen, ammoniakal. (Dawson) 325. 619.
Kupferrubidiumthiosulfat (Meyer, Eggeling) 1488.
Kupfersalze, Absorptionsspektra der Lsgg. in Methylalkohol, A. u. Aceton (Jones, Uhler) 1242. — Einw. von Cu (Foerster, Blankenberg) 619.
Kupfersilicide (Vigouroux) 702. 790; (Rudolfi) 1393; (Lebeau) 1394. — des Handels (Vigouroux) 771.
Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure (Biltz, Herms) 1093.
Kupferverbindungen, Einw. von nasc. H (Vitali) 1095.
Kupferzahl von Cellulosen (Schwalbe) 1490.
Kuromojiöl (Schimmel & Co.) 1413.
Kynurin (H. Meyer) 349.
Kyrine, aus Pferdeoxyhämoglobin u. Sulfat (Kirbach) 411. — Carbaminork. (Siegfried) 901.

Labferment (Wohlgemuth, Roeder) 575; (Jacoby) 1636. — Gerinnung u. Molkeneiweiß (Schmidt-Nielsen) 1547. — Mastixverb. (Michaelis, Rona) 1634. — Wrkg. auf Prodd. pept. Verdauung von Eiweiß (Lawrow) 1143.
Labgerinnung, der Milch (Slowzow) 494. — Wiederherstellung (Prylewski) 1214.
Lacke (Bottler) 513. — Best. von Abietinsäure u. Terpentinharz (Rebs) 997; von Kolophonium (Gill) 513. — Konsistenz (Andés) 1464. — s. auch: *Farblacke.*
Lackmoid (Schoorl) 300. — Verh. zu W. (Schoorl) 503.
Lackmus (Schoorl) 300. — Verh. zu W. (Schoorl) 503.
Lactase, V. im Darm (Plimmer) 414.
Lactimon (Mohr, Köhler) 1325.
Lactobiotit (Neuberg, Marx) 1322.
Lactokinase (Hougardy) 1442.
Lactonarcein (Freund) 642.
Lactose (Coblentz) 604. — Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108. — Anpassungsfähigkeit des Darmes (Plimmer) 414. — Bldg. aus Glucose in der Brustdrüse (Kaufmann, Magne) 285. — Einfluß auf die Inversion der Saccharose durch SS. (Caldwell) 5. — Einw. von Ca (Neuberg, Marx) 1322. — Nachweis im Harn (R. Bauer) 1157; von Saccharose (Beythien, Friedrich) 763.
Lactylglycin (E. Fischer) 878.
Lactylharnstoff, Einw. v. Br (Gabriel) 156.
Lactylmilchsäureester (Jungfleisch, Godchot) 1315.
Lävulinsäure, elektrochem. Redukt. mit Nitrobenzol (Emmert) 1045.
Lävulose, Alkylierung (Purdie, Paul) 1250. — des Handels (Fribourg) 516. — Dichte (Fribourg) 512. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 25; v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107.
Lävulosurie (Jolles) 308.
Lambruscowein (Patanelli) 579.
Laminaria (Tunmann) 1440.
Landroensin (Zopf) 1425.
Lanogene (A.-G. Nordd. Wollkämmerei) 858*.
Lanolin, Drehung (Rakusin) 284.
Lanthan (Esposito) 1662.
Lanthannitrat, Ammoniumdoppelsalz (Wyroubow) 791.
Lanthansalze, katalyt. Wrkg. (Barbieri, Volpino) 1529.
Lateritartige Zus. von Bauxit (Kaiser) 498.
Laurinsäure, Methylester (Haller, Youssoufian) 421.
Laurodimyristin (Grün, Schacht) 1778. 1779; (Grün, Theimer) 1781.
Laurodistearin (Grün, Schacht) 1777. 1779; (Grün, Theimer) 1780.
Lava, Radioaktivität (Scarpa) 1349.
Lavendelöl (Schimmel & Co.) 1413.
Leber, V. von Bilirubin bei Echinococcus (Kaiserling) 575.
Lebertran (Kreis) 306. — Drehung (Rakusin) 284.
Lecithane im Wein (Plancher, Manaresi) 285.
Lecithin (Staněk) 1078; (Ziegler) 1164*. — Bez. zu Albumosen u. Fermenten (Michaelis, Rona) 1634; zu Elektrolyten (Koch) 1665. — des Herzmuskels (Erlandsen) 1141. — Wrkg. auf Verdauungsfermente (Küttner) 829.
Leder, App. zur Best. des Wasserlöslichen (Godfrin) 501. — künstl. (Granjon, Berchet) 1473*. — spez. Gew. (Earp) 381.
Legierungen, Angreifbarkeit durch feuchte Luft (Rothe, Hinrichsen) 852. — Aufschließen von unlösl. (Duncan) 1073. — Best. von Sb u. Sn (Low) 991. — C-freie (Gin) 316*. — elektr. Leitfähigk. (Guertler) 326; und Elektronentheorie (Schenck) 1531. — elektr. Widerstand (Willows) 225. 1177. — elektrolyt. Ana-

lyse (Fribourg) 757. — Funkenspektra (Walter) 225. — leichtfl. (Heine) 149; (Meyer) 527. — metallische, Potential (Dannert) 315*; (Puschin) 1724. — Porphyrstruktur (Loewinson-Lessing, Shemtschushny) 1218.
Leguminosen, Verteilung von Vicianin (Bertrand, Rivkind) 356.
Leim (Schneider) 858*; (Kissling) 1816. — Abscheid. aus wss. Lsgg. durch Bzn. (Winkelblech) 4. — Beurteilung (Halla) 514. — Ersetzung von Eiweiß (Rona, Müller) 650. — Prüfung mittels Fusiometer (Küttner, Ulrich) 1703. — Reinigung von Knochen für die Fabrikation (Siegfried) 76*.
Leinkraut, siehe: *Linaria vulgaris*.
Leinöl, Erstarrungsp. u. spez. Gew. (Thayssen) 58. — Molekulargew. (Normann) 1208. — Trockenprozeß (Genthe) 594.
Leinölhexabromid (Van Itallie) 192.
Leinwand, glatte, weiße (Lehmann) 1161.
Leitfähigkeit, elektrische, Einfl. transversaler Magnetisierung (Grunmach, Weidert) 605. 1525; u. Autolyse (Gideon, Benson) 1701; und Reaktionsfähigkeit (Sammis) 207; von festen Metallsgg. (Kurnakow, Shemtschushny) 1727; von geschmolzenen Salzen (Lorenz, Kalmus) 1659; Induktorium mit Vorschaltwiderstand zur Messung (Wiss. Inst. f. Labor.-Bedarf) 1283; in Lösungsmittelgemischen (Jones, Bingham etc.) 321; Temperaturgang in Lsg. (Jones, Bingham etc.) 321; (Kohlrausch) 1376. — siehe auch: *Elektrizität, Leitfähigkeit*.
Leitung, metall. u. elektrolyt. (v. Hasslinger) 1524.
Letternmetall, Best. v. Sb u. Sn (Low) 991.
Leuceine (Hugounenq, Morel) 1055.
Leuchtfäden, siehe: *Glühfäden*.
Leuchtgas (Duttenhofer) 1472*. — Best., des Heizwertes (Pfeiffer) 665; von Bzl. (Morton) 509. — Explosion mit Luft, Grenze (Teclu) 1770; Wärmeabgabe (Hopkinson) 1754. — Fabrikation und Destillationskokerei (Schreiber) 1000. — Reinigung (Feld) 78*. — versandfähig komprimiertes (Blau) 78*.
Leuchtgasflamme, Umwandl. (Teclu) 1561.
Leucin, Bldg. aus Gliadin (Abderhalden, Emmerling) 1546.
Leucit, Ausnutzung des Kalis im Boden durch Pflanzen (Sante de Grazia, Camiola) 1451.
Leucylglutaminsäure, Einw. v. Pankreassaft (E. Fischer, Abderhalden) 1534.
Leucylglycin, Einw. von Pankreassaft (E. Fischer, Abderhalden) 1534. — fermentative Spaltung (Euler) 1319.
Leucylhexaglycylglycin (E. Fischer) 1785.
Leucylleucin, Einw. von Pankreassaft (E. Fischer, Abderhalden) 1534.
Leucyloctaglycylglycin (E. Fischer) 1785.
Leucyltriglycylleucyloctaglycylglycin (E. Fischer) 1785.
Leucyltriglycylleucyltriglycylleucyloctaglycylglycin (E. Fischer) 1785.
Leukobenzoveratrol (König, v. Kostanecki) 264.
Leukocyten, V. v. Glucothionsäure (Mandel, Levene) 1637.
Leukomaclurin (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Leukomaclurinpentamethyläther, Redukt. (v. Kostanecki, Lampe) 967. — siehe auch: *Pentamethoxybenzhydrol*.
Leukophan (Becquerel) 1176.
Leukophloroglucintrimethyläther, siehe auch: *Trimethoxybenzhydrol*.
Leukosin, Hydrolyse (Osborne, Clapp) 485.
Leukoveratroylveratrol (König, v. Kostanecki) 264.
Levurinose 581.
Licht, Absorption im Bandenspektrum (Stark) 1238; in Lsgg. (E. Müller) 209. — beschleunigende Wrkg. auf Rkk. (Trautz) 925. — chem. Wrkg. (Ciamician, Silber) 91; (Alefeld) 208. — der Korpuskeln (Pellat) 1166. — der Sonne, Violettfärbung von Glas (Montagne) 1769. — Einw. auf Bakterien (Thiele, Wolf) 492; (Wiesner) 1506; auf Diazorkk. (Orton, Coates) 1031; auf Invertin (Jodlbauer) 1340; der Temp. auf die Absorption (Houstoun) 210. — Emission durch α-Strahlen (Stark) 926. — Normale (Perot, Laporte) 84. — Verw. zur Sterilisation von Fll. (Preiß) 316*. — verzögernde Wrkg. auf Rkk. (Trautz) 209. — Wrkg., auf Krystallisation und Sublimation u. Hervorrufung einer Bewegung (Alefeld) 887; auf die photogr. Platte (Eykman, Trivelli) 1090. — s. auch: *Photo* . . .
Lichtbogen, Spektrum des elektr. in Luft (Schniederjost) 389. — Verschiedenartigkeit der Teile (Beckmann) 209.
Lichtbrechung (Traube) 923.
Lichtelektrische Ermüdung (Hallwachs) 605.
Lichtsäule, positive u. Melde-Effekt (Villard) 1720.
Lievrit (Himmelbauer) 292.
Lignin (Combes) 132; (Fromherz) 643.
Lignocellulose, Furol u. Methylfurol liefernde Bestandteile (Fromherz) 643.
Limonen, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Einw. auf die Spaltg. von Camphocarbonsäure (Bredig) 1305. — magnet. Drehung (Brühl) 1124. — Vorkommen in Elemi (Clover) 1794.
Limonin 1449.

Linaloeöl, Best. des Linalools (Simmons) 1356.
Linalool, Best. (Simmons) 1856; in äth. Ölen (Boulez) 675; u. Veresterung (Boulez) 1154.
Linamarin (Jorissen) 1440.
Linaria vulgaris (Klobb, Fandre) 574.
Linarin (Klobb, Fandre) 574.
Linarodin (Klobb, Fandre) 574.
Linarsäure (Klobb, Fandre) 574.
Linum usitatissimum, Glucosid (Jorissen) 1440.
Lipämie, diabetische (Klemperer, Umber) 1063.
Lipase (Fokin) 312. — der Colanuß (Mastbaum) 978. — des Darmsaftes (Boldyrew) 649. — hemmende Wrkg. v. NaF (Loevenhart, Peirce) 1209. — Koferment (Loevenhart) 1209.
Lipaseidin (Mastbaum) 978.
Lipochrome (Marchlewski) 1260.
Lithium, Dichte (Richards, Brink) 1016. — Gehalt des W. von Sciacca (Abati) 987. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093; (Jahn) 1661. — spezif. Wärme (Bernini) 1307. — Wrkg. auf 1 Mol. H_2O (de Forcrand) 146.
Lithiumchlorid, bas. (Guntz) 1017. — Gefrierpunktserniedr. in verd. Lsg. (Jahn) 1661. — Potentialdifferenz der Lsgg. in Aceton etc. mit MnO_2 u. PbO_2 (Kahlenberg, Mc Daniel) 220.
Lithiumdisulfat, Gemisch mit Li_3PO_4 (Spring) 1384.
Lithiummetaborat (Guertler) 1518*.
Lithiumphosphat, Gemisch mit $LiHSO_4$ (Spring) 1384. — primäres (Spring) 1384.
Lithiumsalze, Wrkg. auf d. Magensaftsekretion (Mayeda) 577.
Lithiumsulfat (Johnsen) 1594.
Lithiumthiosulfat u. Doppelsalze (J. Meyer, Eggeling) 1482.
Lithopone (Frölich) 857*. — Analyse (Coppalle) 1157; (Repiton) 1514.
Löffelkrautspiritus (Lücker) 868.
Löslichkeit, ultramkr. Best. (Biltz) 1151.
Lösung (Timmermans) 1007. — App. (Zenghelis) 817.
Lösungen (Caldwell) 5. — Absorptionswrkg. auf Licht (E. Müller) 209. — Adsorptionsgleichgewicht (Freundlich) 441. — Dissoz. v. gesätt. (Van Laar) 1523. — farbige, Drehung (Grossmann) 25. — gegenseit. Wrkg. der gelösten Stoffe (Konowalow) 1521. — Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (Robertson) 207. — kolloidale, Eigenbewegung der Teilchen (Svedberg) 148. 899; (Smoluchowski) 203. 1374; (Einstein) 1090; Oberflächenspannung (Żłobicki) 1375; Stabilität (Svedberg) 1088; (Billitzer) 1088. — Natur u. Ausfällung von Metallen aus organ. (Sammis) 208. — Oberflächenspannung in der kritischen Gegend (Antonow) 1234. — Schichtenbldg. unter dem Einfluß v. Salzen (Smirnow) 1522. — Theorie (Armstrong) 3; (Holmes) 13. 625. — und opt. Drehung (Patterson, Thomson) 1377. — verdünnte, Ionenbeweglichkeit (Jahn) 1610; und Massenwirkung (Jahn) 1661. — wässerige, Oberflächenspannung (Zemplén) 1284. — Zustandsgleichung (Berkeley) 1718.
Lösungsmittel, anorganische, bei tiefer Temp. (Magri) 1381. — Berechnung des Molekulargewichts (Baume, Tsakalotos) 1092. — Einfluß auf die Drehung (Patterson, Mc Millan) 1480; auf das Absorptionsspektrum von Salzen (Jones, Uhler) 699. 1242. — Ketongemisch (Breda) 1002*. — organische, Lösungswärme (Walden) 1379. 1611. — u. Siedepunktserhöhung (Van Laar) 861. — Wiedergewinnung bei Extraktionen (Kirchner) 858*.
Lösungsmittelgemische, Leitfäh. u. Viscosität v. Lsgg. (Jones, Bingham etc.) 321.
Lösungstemperatur, kritische v. ternären Gemengen (Timmermans) 1008.
Lösungswärme (Walden) 1379. — in org. Lösungsmitteln (Walden) 1611.
Lohblüte, siehe: *Fuligo varians.*
London Purple, Best. von Arsensäure (Mahin) 66.
Lüster (Alefeld) 388.
Luft, Analyse v. exspirierter (Durig) 1752. — atmosphärische, Leitfäh. u. Blattelektrometer (Kurz) 987. — auf dem Ozean, Ionengehalt u. Radioaktivität (Linke) 841. — der Gruben, Radioaktivität (H. W. Schmidt) 1146. — Inversionstemp. (Lummer) 927. 1012; der Joule-Kelvinschen Erscheinung (Olszewski) 1482. — ionisierte, Einw. eines magnet. Feldes (Blanc) 1565. — kolloid. Kernbildung in staubfreier, feuchter (Barus) 1287. — leichtere Bestandteile (Coates) 754. 1454. — Leitfäh. im elektr. Feld (Ewell) 390. — spontane Ionisation in geschloss. Gefäßen (Wood, Campbell) 689. — stille elektr. Entladung (Warburg, Leithäuser) 1173. — Verbrennung mit elektr. Flammenbogen (Grau, Russ) 1171. — Verflüssigung (Mewes) 1470*; (L'Air Liquide) 1470*. — Wiederatembarmachen (Bamberger, Böck etc.) 141*.
Luftbad mit Heizplatte (Campbell) 1765.
Luftpumpe (Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf) 522. — automatisch wirkende (Bodenburg) 601. — mit Hg (Beutell) 917*; schwingende (v. Reden) 921. 1474*.
Luminescenz u. Konstitution (Webster) 525.
Luminophor (de Kowalski) 864.

Lunge eines Steinhauers (F. Schulze) 488.
Lupetidylalkin u. Derivate (Löffler, Grosse) 1432.
Lutidostyrylcarbonsäure, Ester (Fleischmann) 1205.
Lutidylalkin (Löffler, Grosse) 1432.
Lymphe, Gehalt an Aminosäuren (Howell) 486.
Lysan 1450.
Lysin, V. in Ovalbumin (Skraup, Kaas) 1503.
Lysol, Vergiftung (Wandel) 885.

Maclurin (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Maclurinpentamethyläther (v. Kostanecki, Tambor) 262. — siehe auch: *Pentamethoxybenzophenon.*
Magen, Best. d. Fermente im Inhalt (Blum, Fuld) 1751. — des Kindes, Verhältnis von Lab zu Pepsin (Wohlgemuth, Roeder) 575. — Vork. v. Indol (Strauß) 1064.
Magensaft, Absonderung (Lönnqvist) 359. — Einfl. v. Physostigmin, Dionin und Euphthalmin auf die Bldg. (Pewsner) 576. — elektrometr. Messung der Reaktion (Foà) 414. — Nachweis von Milchsäure (Thomas) 849. — Wrkg. von Alkalien, Li-Salzen u. -wässern auf die Sekretion (Mayeda) 577.
Magma (Sommerfeldt) 753.
Magnesia, siehe: *Magnesiumoxyd.*
Magnesiazement, chlorfreier (Jeroch, D. Ferrit-Zementges.) 439*.
Magnesit v. Kärnten (Canaval) 1639.
Magnesium, Anw. zur Titerstellung für Säuren (Vesterberg) 1071. — Auflösungsgeschwindigk. u. Leitfähigkeit (Sammis) 207. — Einw. auf CaO (Guntz) 1613. — Reizwrkg. v. kolloid. auf d. Keimung (Micheels, de Heen) 1441. — Trennung v. Alkalien mittels Arsenaten (Browning, Drushel) 1466. — Vork. und Rolle im Chlorophyll (Willstätter) 274. — Wrkg. auf 1 Mol. Wasser (de Forcrand) 146.
Magnesiumbromid, Verbb. mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen (Menschutkin) 1197. 1742; mit Fettsäuren (Menschutkin) 1733; mit Kohlensäurederivv. (Menschutkin) 1736; mit Säurederivaten (Menschutkin) 1534. — Hydrate; Verbb. mit Anilin u. Phenylhydrazin (Menschutkin) 880. 1190.
Magnesiumcaesiumthiosulfat (Meyer, Eggeling) 1483.
Magnesiumcalciumorthosilicate (Hermann) 912.
Magnesiumcarbonat, Kochen d. Lsg. (Rinne) 868.
Magnesiumchlorid, Einw. von O (Haber, Fleischmann) 214; (Haber) 449; u. Wasserdampf; Monohydrat (Moldenhauer) 215.
— Wrkg. auf Peristaltik u. Abführung (Auer) 490.
Magnesiumhaloide, Bandenspektren (Olmsted) 147.
Magnesiumjodid, Verbb. mit Aldehyden, Ketonen u. Acetalen (Menschutkin) 1197. 1742; mit Fettsäuren (Menschutkin) 1733; mit Kohlensäurederivv. (Menschutkin) 1736; mit Säurederivv. (Menschutkin) 1534. — Hydrate; Verbb. mit Anilin u. Phenylhydrazin (Menschutkin) 880. 1190.
Magnesiummetasilicat, Tetramorphismus (Allen, Wright, Clement) 749.
Magnesiumnickelsilicat (Glasser) 499. 1347.
Magnesiumoxyd, Einfluß auf Phosphatdüngung (Westhauser, Zielstorff) 907. — Gehalt in Blättern (Seissl) 1441.
Magnesiumperoxyd (Krause) 1082*.
Magnesiumrubidiumthiosulfat (Meyer, Eggeling) 1483.
Magnesiumsalze, Wrkg. auf d. Peristaltik des Magendarmkanals (Meltzer, Auer) 575.
Magnesiumsilicid (Fraenkel) 1011.
Magnesiumsulfat, Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — Wrkg. auf Peristaltik u. Abführung (Auer) 490.
Magnetisierung, transversale, Einfl. auf d. Leitfähigkeit (Grunmach, Weidert) 605. 1525.
Magnetit (Jaczewski) 1216. — Vork. im Granit (Vogt) 1348.
Magnetkies, Löslichkeit (Weigel) 794.
Mais, Nachweis im Weizenmehl (Gastine) 764.
Maisbrot (Collin) 366.
Maischen (Caspar, Fitzgerald) 1515*. — Einfl. von Brauwässern (Pankrath) 312.
Maisöl, Molekulargew. (Normann) 1208.
Maisolin, siehe: *Maizenafutter.*
Maizenafutter für Schafe (Kellner, Hoscamp) 1702.
Majoranöl, Terpineol (Wallach) 164; (Wallach, Bödecker) 891.
Malachit (Millosevich) 582.
Malachitgrün, als Nährboden für Coli- u. Typhusbazillen (Doebert) 493; (Neumann) 493. — Hydroxylderivv. (Votoček, Jelinek) 725.
Malachitgrünfarbstoffe, grüne, basische (Anilinfarbenfabr. Geigy) 776*.
Malacone (Kitchin, Winterson) 291.
Maleinsäure u. Anhydrid, Darst. u. Best. (Kempf) 31.
Malonaminsäure u. Ester (de Mouilpied, Rule) 1206.
Malonsäure, Amid, Krystalle mit Santonsäure (Wallerant) 88. — Amide v. substit., Darst. (Meyer) 1248. — Darst. aus Abietinsäure (Endemann) 1607*. — Einw. von P_2O_5 (Diels, Meyerheim) 631. —

Ester, disubstituierter, Einw. von NH_3 (Meyer) 401; Einw. von Chloracetylchlorid etc. (Benary) 1249. — Nitril, Einw. v. $CHCl_3$ (Kötz, Zörnig) 229. — Tl-Salz (Clerici) 1350.
Maltose (Coblentz) 604. — Dichte (Fribourg) 512. — Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108.
Malz, Best. des Extrakts (Hanow) 1514; des Wassers (Neumann) 1357; des N im Extrakt (Alcock) 1227. — Extraktgehalt (Neumann) 1503. — Minderextr. von dunklem (Windisch) 1467. — mit abnorm langer Verzuckerungszeit (Lintner) 312. — Wrkg. v. Mehl auf d. Hefe (Schönfeld) 1445.
Mandelsäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Aktivierung der racem. (Marckwald, Paul) 247. — Einw. von Acetanhydrid (Nierenstein) 1034.
Mangan als O-Überträger beim Martinprozeß (Noske) 1230. — aluminogenet. Darst. (Goldschmidt) 315*. — At.-Gew. (Baxter, Hines) 12. — Best., im Trinkwasser (Noll) 1223; (Lührig, Becker) 1287; neben Wolfram (v. Knorre) 1354. — Einfluß eines starken Magnetfeldes auf das Funkenspektrum (Purvis) 620. — Entfernung aus Wasser (Gans) 1645; (Wernicke, Weldert) 1760. — Fällung m. Guanidincarbonat (Grossmann, Schück) 153. — ferromagnet. Verbb. mit B, Sb u. P (Wedekind) 1566. — Legierungen mit Wolfram (Arrivant) 12. — Trennung von Co durch KNO_2 (Funk) 668; von Sn durch Elektrolyse (Puschin) 805. 1755. — V. im Leitungswasser (Lührig, Blasky) 1466. — Zeemaneffekt (Miller) 1023.
Manganantimonid, Magnetismus (Wedekind) 937.
Manganarsenide, Magnetismus (Wedekind) 936.
Manganborid (Wedekind) 1566. — Einw. v. H_2S (Hoffmann) 392. — Magnetismus (Wedekind) 937.
Manganbromid, reines (Baxter, Hines) 12.
Mangancarbid (Schenck, Semiller etc.) 1615. — Magnetismus (Wedekind) 936.
Mangancarbonat, Dissoziationstemp. (Brill) 863.
Manganchlorid, reines (Baxter, Hines) 12.
Manganit (Coblentz) 604.
Manganjodid, Magnetismus (Wedekind) 936.
Mangannitrid, Magnetismus (Wedekind) 936.
Manganoxyd, kolloidales enthalt. Präparate (Kalle & Co.) 856*.
Manganperoxyd, Potentialdifferenz mit LiCl-Legg. (Kahlenberg, Mc Daniel) 220.
Manganphosphide (Wedekind) 1567. — Magnetismus (Wedekind) 936.
Mangansalze, Einfl. auf d. alkoh. Gärung (Kayser, Marchand) 1210. 1448; auf d. Bakterien der Essiggärung (Rothenbach, Hoffmann) 1637.
Mangansilicid (Gin) 699; (Lebeau) 936.
Mangansulfid, Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1151. — Lösungsfähigkeit für C (Houdard) 694. — Magnetismus (Wedekind) 936.
Manganverbindungen, Einfl. auf d. Phosphorescenz v. Ca-Verbb. (Bruninghaus) 1722.
Manganwismutid, Magnetismus (Wedekind) 936.
Mannit, Einw., v. alkal. Cu-Lsg. auf die Dreh. (Grossmann) 25; v. Ozon (Harries, Langheld) 1546. — Reinheit (Carletti) 704.
Mannose, Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107.
Manometer, abgekürztes mit wiederherstellbarer Leere (Ubbelohde) 1085. 1298. — f. kleine Gasdrucke (Hering, Paschen) 201. — nach Mc Leod (Reiff) 1298. — s. auch: *Mikromanometer*, *Vakuummeter*.
Margarine, Erhöh. der RMZ. durch Konservierungsmittel (Bemelmans) 1592. — Nachweis in Butter (Bellier) 185; im Schafkäse (Scala) 671.
Marignacit (Weidman, Lenher) 1594.
Markasit, Muttersubst. für Patina (Kalkowsky) 499. — Einw. v. Legg. (Stokes) 1752.
Marmeladen (Ludwig) 336.
Martinprozeß (Naske) 1230.
Maßanalyse, alkal. HgJ_2-Lsg. als Oxydationsmittel (Romijn) 372. — Verw. v. Indicatoren (Salm) 502. — siehe auch: *Acidimetrie etc.*
Massen, celluloidähnl. (Badische) 142*. 1473*. 1474*; (Zühl & Eisemann) 143*. (Claessen) 142*. — plastische aus Knochen oder Osseinfasern (Hunter) 1478*.
Massenwirkungsgesetz (Robertson) 207.
Masticogna, siehe: *Atractylis*.
Mastix, Labverb. (Michaelis, Rona) 1634.
Materie (Zenghelis) 1087. — radioakt. Zers. (Gruner) 788. 1091.
Matta v. Gewürzen (v. Czadek) 288.
Mauvein, Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502.
Meerschaum (Fogy) 292.
Meerwasser, siehe: *Wasser*.
Mehl, aus Weizen, Nachweis v. Reis (Collin) 134; und Mais (Gastine) 764; Backwert (Bremer) 836. — mkr. Unters. (Collin) 134. — Nachweis v. Mutterkorn (Fernau) 1273. — Verfälschung mit Steinnuß (Bertarelli) 1641.
Mehlteig, siehe: *Teig*.
Melasse, Alkalität u. Best. der Asche

(Pellet) 510. — Behandlung mit SO_2 u. Hydrosulfit (Dutilloy) 516. — Geh. an reduzierenden Zuckern, Sulfiten u. Sulfaten (Pellet) 677. — Vorbereitung zur Vergärung (Garbarini) 516. — V. v. Saccharose u. Raffinose in d. Abfallaugen d. Entzuckerung (Andrlík) 75.
Meldolablau, Einw. von verd. SS. (Thorpe) 1337.
Mellitsäure (Mannich) 564. 565. — Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Kondens. m. Resorcin (Silberrad) 549.
Membrane, halbdurchlässige (Battelli, Stefanini) 1299. — verholzte (Combes) 132.
Mennige (Reinsch) 993.
Mensalin 1449.
Menthadien (Perkin, Tattersall) 1409. — magnet. Drehung (Brühl) 1124.
Menthancarbonsäure u. Derivv. (Clarke, Lapworth) 721.
Menthandiol (Perkin, Tattersall) 1409.
Menthanon, Bldg. aus Cyclohexanon (Kötz) 248.
Menthanonmenthon, siehe: *Methylisopropylhexanon.*
Mentha rotundifolia, Öl (Schimmel & Co.) 1413.
Menthen (Speranski) 1746.
Menthenol (Perkin, Tattersall) 566. 1409.
Menthensulfid (Speranski) 1746.
Menthol, Weinsäureester (Patterson, Kaye) 712.
Mentholum salicylicum (Zernik) 1065.
Menthon, Einw. v. P_2S_5 (Speranski) 1746.
Menthylcarbaminsäure, substituierte Amide (Pickard, Littlebury) 1330.
Mercaptalsäuren (Holmberg, Mattison) 1617.
Mercaptane, Einw. von Dialkylsulfaten auf die Pb-Salze (Kehrmann, Duttenhöfer) 29. — Verbb. mit Ameisensäurederivv. (Holmberg) 1781.
Mercaptide, aromatische, Einw. v. Aryljodiden auf d. Na-Verbb. (Mauthner) 29.
Mercerisieren, siehe: *Baumwolle.*
Mercur..., siehe auch: *Quecksilber*.....
Mercuriacetat, Einw. auf ungesättigte SS. (Leys) 1784.
Mercuriammoniumverbindungen, substituierte (Charitschkow) 1780.
Mercuribromid, Bandenspektrum (Lohmeyer) 396. — Gemisch mit HgJ_2, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235. — Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen (Herz, Anders) 617.
Mercurichlorid, Bandenspektrum (Lohmeyer) 396. — Best. in Verbandstoffen (Utz) 873. — Gehalt in antiseptischen Verbandstoffen (Schmidt) 186. — Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen (Herz, Anders) 617. — Vergiftung (Garnier, Robert) 1067. — verunreinigtes u. Zers. beim Aufbewahren (Kollo) 1389. — Zers. v. Legg. (Verda) 1392.
Mercuride des Cs u. Rb (Kurnakow, Shukowski) 1173.
Mercurijodid, Bandenspektrum (Lohmeyer) 396. — Gemisch mit $HgBr_2$, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235. — isomere Formen (Mascarelli) 868. — Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen (Herz, Anders) 617. — Rkk. (Orlow) 424. — Verh. zu Alkalihalogenen (Reichard) 1456.
Mercurioxyd, kolloidales enthaltende Präparate (Kalle & Co.) 436*.
Mercurisulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Mercurosalze, Titration mit $KMnO_4$ (Randall) 1152.
Mergal (Zernik) 1066.
Mergel, Best. von $CaCO_3$ (Van't Kruijs) 756.
Merochinen, Nitril (Rabe) 175.
Mesitonsäure u. Semicarbazon (Blaise, Courtot) 99.
Mesitylen, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation (Law, Perkin) 1188.
Mesohydrie (Oddo) 622.
Mesoporphyrin, Reduktion (Merunowicz, Zaleski) 1499.
Mesothorium (Hahn) 1389.
Mesoweinsäure, siehe: *Weinsäure.*
Meßgeräte (Schloesser, Grimm) 422; (Guigues) 908. — Ablesen (Brendler) 917*.
Messing, Auflösen von Zink in Quellwasser (Aberson) 771. — elektrolyt. Analyse (Fribourg) 757. — elektr. Widerstand (Willows) 225. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Metaborate (Guertler) 1518*.
Metafulminursäure u. Methyläther (Palazzo, Tamburello) 26.
Metallaminverbindungen, Beständigkeit (Tschugajew) 708.
Metallammoniumverbindungen, Anw. zur Best. v. organ. Halogen (Chablay) 990.
Metalle, Absorption der X-Strahlen (Adams) 863; von α-Strahlen und Atomgewicht (Bragg) 1377; u. Strahlungsvermögen f. Hertzsche Wellen (v. Geitler) 1240. — Angreifbarkeit durch feuchte Luft (Rothe, Hinrichsen) 852. — Ausfällung aus Legg. in org. Lösungsmitteln (Sammis) 207. — Best. (Fribourg) 757; durch Elektrolyse (Foerster) 62. — Bldg. u. Spektrum des Dampfes im elektr. Funken (Walter) 225. — C-freie (Gin) 316*. — chem. Bearbeitung (Stockmeier) 1815. — Elektroanalyse (Arthur Fischer) 585; (Foerster) 62. 989; (Sand) 1460. — elektr. Widerstand u. Ausdehnung (Broniewski) 1523. — elektr. Zerstäubung in Ä., Isobutylalkohol, Bzl. etc. (Svedberg) 1089. — gegenseit. Substitution (Vandevelde) 1392.

— Geschwindigkeit der beim Auftreffen v. Kanal- u. Kathodenstrahlen erzeugten Strahlen (Füchtbauer) 606. — Grenzschicht mit Elektrolyt, opt. u. elektr. Mess. (Müller, Koenigsberger) 925. — Herst. v. Linienspektren (Kleinen) 1618. — kathodische Verstäubung in verd. Gasen (Kohlschütter) 145. — Leitfäh. (v. Hasslinger) 1524; fester Legg. (Kurnakow, Shemtschushny) 1727. — Lösungsdruck u. Oberflächenzustand (Fawsitt) 524. — Mikroanalyse mittels Gespinstfasern (Emich) 1072. — Polarisation bei d. Legierung (Puschin) 1725. — transversale Magnetisierung u. elektr. Leitfäh. (Grunmach, Weidert) 605. 1525. — Trennung im trockenen HCl-Strom (Jannasch, Heimann) 423. — Verhältnis Wärmeleitung: Elektrizitätsleitung (Reinganum) 694. — Wertigkeit u. Giftigkeit ihrer Salze (Micheels) 579. — Zerstreuung von α-Strahlen (Kučera) 1094. — siehe auch: *Schwermetalle.*
Metallelektrode, siehe: *Elektroden.*
Metallhalogenide, Molekularverbb. mit organ. Verbb. (Thomas) 1248.
Metallhydride, Anwend. zu Reduktionen (Fokin) 152. 324.
Metallhydroxyde, -oxyde, -salze, -sulfide, siehe: *Hydroxyde, Oxyde, Salze, Sulfide*
Metallösungen, Verh. gegen Acetylen (Erdmann) 1073; (Erdmann, Makowka) 1074. 1075.
Metallographie des Gießereiwesens (Heyn) 311.
Metallsilicide, Best. des Si (Jouve) 1221.
Metallurgie (Outerbridge) 429; (Neumann) 1768.
Metanicotin (Maaß, Hildebrandt) 51.
Metanilsäure, Affinitätskonstante (Veley) 403.
Metaphosphorsäure, Cu-Salz (Auger) 938.
Metavoltin (Zambonini) 841; (Lacroix) 1348.
Meteorit, thermomagnet. Analyse (Smith) 1754. — von Bishopville (Allen, Wright, Clement) 750. — vom Punjab (Hartley) 296.
Methan, Bldg. aus C u. H. (Berthelot) 307. — Dielektrizitätskonst. (Amar) 1170. — Explosionsgrenze mit Luft (Teclu) 1770. — Nachweis u. Best. (Gréhant) 422. 1510.
Methanal, siehe: *Formaldehyd.*
Methanolyse (Haller, Youssoufian) 421.
Methenyl, Einw. v. Chlf. (Kötz, Zörnig) 228.
Methenylaminothiophenol (Friedländer, Chwala) 1791.
Methenylbisdiketohydrinden (Kötz, Zörnig) 229.
Methenylbismalonitrilmonoiminoäther (Kötz, Zörnig) 229.
Methenylchlordibenzylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenylchlordimethylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenylchlordipropylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenyldichlorbenzylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenyldichlormethylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenyldichlorpropylmalonsäure, Ester (Kötz, Zörnig) 230.
Methenyltoluylendiamin (Badische) 1474*.
Methenyltrichloramidin (Badische) 197*.
Methintrithioglykolsäure (Holmberg) 1617.
Methovinylbenzol (Tiffeneau) 1577. — u. Dimeres (Tiffeneau) 1200.
Methovinylbenzoljodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Methovinylbenzoloxyd (Tiffeneau) 1202.
Methovinyltoluol u. Dimeres (Tiffeneau) 1202.
Methoxyaminotolylpropionsäure (Posner, Oppermann) 40.
Methoxyazobenzol, Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Methoxybenzalaminoisoantipyrin (Michaelis) 1051.
Methoxybenzalmethylphenylaminopyrazolon (Michaelis) 1050.
Methoxybenzalpinylsemicarbazon (Leach) 1041.
Methoxychinolincarbonsäure (H. Meyer) 1266.
Methoxycyancarboxymethylnaphthol (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Methoxydihydrophenonaphthacridin (Bucherer, Seyde) 1054.
Methoxydimethylaminoazobenzol (Vorländer) 1775.
Methoxydiphenylsulfid (Mauthner) 29.
Methoxyessigsäure, Nitril (Sommelet) 400.
Methoxykynurin (H. Meyer) 349.
Methoxymandelsäure, Aktivierung der racem. (Marckwald, Paul) 247.
Methoxymethylcinchoninsäure, Methylester (H. Meyer) 1265.
Methoxynaphthochinon, Oxim u. Semicarbazon (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Methoxynaphthochinoncyancarboxymethylmethid, Semicarbazon (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Methoxynaphthochinonmethylnitromethid (Sachs, Berthold) 1131.
Methoxynaphthofluorenon (Ullmann, Denzler) 847.
Methoxynaphthol (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Methoxynicotinsäure, Methylester (H. Meyer) 1267.
Methoxynitrosaminotolylpropionsäure (Posner, Oppermann) 40.

Methoxyphen . . ., s. auch *Anis* . . .
Methoxyphenylacetaldehyd u. Derivate (Tiffeneau) 1578.
Methoxyphenyläthersalicylsäure (Ullmann, Panchaud) 178.
Methoxyphenyläthylalkohol (Grignard) 1083. — u. Derivate (Tiffeneau) 1578.
Methoxyphenylbenzoxazon u. Acetylverb. (Keane, Nicholls) 1262.
Methoxyphenylbenzylallylmethylammonium, Derivv. (Wedekind, Fröhlich) 1252.
Methoxyphenylessigsäure, Aktivierung der racem. (Marckwald, Paul) 247. — u. Methylester (Tiffeneau) 1578.
Methoxyhpenylhydrophthalsäure, Imid (Abati) 886.
Methoxyphenylnaphthylpropionsäure (Fosse) 478. — u. Toluidid (Fosse) 117.
Methoxyphenyloximinoketopropan (Borsche) 961.
Methoxyphenylphenylpropionsäure (Fosse) 478.
Methoxyphenylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Methoxyphenylpropenonbenzaldehyd (von Lendenfeld) 342.
Methoxyphthalsäure u. Derivate (Bentley, Weizmann) 1120; (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Methoxypyridin (H. Meyer) 1267.
Methoxystyrol (Tiffeneau) 1578.
Methoxystyroljodhydrin (Tiffeneau) 1578.
Methoxytoluylaldehyd (Perkin, Weizmann) 466.
Methoxytoluylsäure u. Methylester (Perkin, Weizmann) 407.
Methoxytolylacrylsäure (Perkin, Weizmann) 466.
Methoxytolylisoxazolidon (Posner, Oppermann) 40.
Methoxyxanthan (Ullmann, Panchaud) 178.
Methoxyxanthon (Ullmann, Denzler) 347.
Methylacetessigsäure, Amid (H. Meyer) 1249.
Methylacetol (Pastureau) 944.
Methylacetpentachloranilid (Badische) 142*.
Methylacettetrachloranilid (Badische) 142*.
Methylacettrichloranilid (Badische) 142*.
Methylacetylcarbazol (Borsche, Feise) 824.
Methyladipinsäure (Willstätter, Veraguth) 1188.
Methyläpfelsäure (Johnsen) 1588.
Methyläthenyltrichloramidin (Badische) 1474*.
Methyläther, HCl-Verb., Dampfdichte (Brill) 862.
Methyläthoxyacetylaceton (Sommelet) 872.
Methyläthyl . . ., s. auch *Äthylmethyl* . . .
Methyläthylacetaldehyd, Kondens. mit Formaldehyd (Neustädter) 1247. — u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Methyläthylacetessigsäure, Ester, Einw. von NH_3 (H. Meyer) 401.
Methyläthylaceton u. Derivate (Courtot) 96.
Methyläthylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Methyläthyldioxyglutarsäure, Derivate (Fittig) 1620.
Methyläthylketon (Braun, Kittel) 19. — elektrolyt. Redukt. (Tafel) 17. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 1720. — Schmelzp. (Guttmann) 1665.
Methyläthylketonperoxyd (Pastureau) 455. 944.
Methyläthylketontetrabromid (Pastureau) 455.
Methyläthylmalonsäure (Neustädter) 1248.
Methyläthylpentadilacton (Fittig) 1620.
Methyläthylpentoxylactonsäure (Fittig) 1620.
Methyläthylphenylbenzylammoniumbromid, -camphersulfonat u. -jodid (Wedekind, Fröhlich) 885.
Methyläthylpinakon (Braun, Kittel) 19.
Methyläthyltrimethylenglykol (Neustädter) 1247.
Methylal als dissoz. Mittel (Timmermans) 1007.
Methylalizarindimethyläther (Perkin, Weizmann) 407.
Methylalkohol, Best. in Aceton (Babington) 1641. — Einw. von P (Berthaud) 628. — Lösungsfähigkeit v. Gemischen mit W. für Hg-Salze (Herz, Anders) 617. — Lösungswärme (Walden) 1380. — Lsgg. von Co- u. Cu-Salzen, Absorptionsspektren (Jones, Uhler) 1242. — Rk. mit CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1675. — Reduktion mit Ni (Ipatjew) 1721. — spez. Wärme v. Gemischen mit W. u. Alkoholen (Bose) 234. — Wärmetönung beim Mischen mit W. u. Alkoholen (Bose) 234.
Methylalkylacrylsäuren, Ester (Darzens) 1181.
Methylallylanisidin (Wedekind, Fröhlich) 1252.
Methylallylbenzyläthoxyphenylammoniumbase, Derivv. (Wedekind, Fröhlich) 1251.
Methylallylmethoxyphenylbenzylammoniumbase, Derivv. (Fröhlich, Wedekind) 1252.
Methylallylphenetidin (Wedekind, Fröhlich) 1251.
Methylamin, Trennung von NH_3 (François) 1511. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Lemoult) 237. — Verhalten zu Nesslers Reagens (Charitschkow) 1731. — V. im Harn (Folin) 1808.
Methylaminoanthrachinon (Scholl) 1793.
Methylaminoanthrachinonsulfosäure (Farbenfabr.) 1652*.

Methylaminobenzaldehyd (Schmidt) 1677.
Methylaminobenzoesäure (Cumming) 410. — Nitrosamin (Baudisch) 556.
Methylaminodimethyläthylcarbinol (Riedel) 1002*.
Methylaminodimethylphenylcarbinol (Riedel) 1002*.
Methylaminodinitrophenol, siehe: *Aminodinitrokresol.*
Methylaminodioxypyrimidin (Hoering) 1295*.
Methylaminodiphenylamin u. Benzoylverb. (Borsche, Feise) 828.
Methylaminokresol (Kimpflin) 977.
Methylaminomethylpentanol, Benzoylverb. (Chem. Fabr. Schering) 1650*.
Methylaminonitroxylol (Morgan, Micklethwait) 1408.
Methylaminophenol, H_2SO_3-Verb. (Lumière, Seyewetz) 546.
Methylaminotrinitroxylol (Blanksma) 464.
Methylamyläther (Reychler) 1125.
Methylanilin, Spaltung, Oxalylverb. (Bischoff, Fröhlich) 156. — Trennung von Anilin u. Dimethylanilin (Badische) 1652*. — Trichloracetylverb. (Spiegel) 1569.
Methylanilinocinchoninsäure, Anilid (Ornstein) 1269.
Methylanisidin (Fröhlich, Wedekind) 1252.
Methylanthrachinon u. Halogenverbb., kondensierte (Badische) 914*.
Methylanthranilsäure, Ester (Schmidt) 1677.
Methylantipyrin u. Jodhydrat (Michaelis) 737.
Methylantipyrinchlorid (Michaelis) 737.
Methylarsensäure, Na-Salz (Carlson) 191.
Methylazid, Einw. von CH_3MgJ (Dimroth) 90.
Methylbenzimidazol (Brand, Stohr) 467.
Methylbenzoylcarbinol u. Semicarbazon (Auwers) 85.
Methylbenzylanisidin (Fröhlich, Wedekind) 1252.
Methylbenzylessigsäure u. Amid (H. Meyer) 402.
Methylbenzylmalonsäure, Ester, Einw. v. NH_3 (H. Meyer) 402.
Methylbenzylphenetidin (Wedekind, Fröhlich) 1251.
Methylbromphenylphenylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Methylbutylanilin (Fröhlich, Wedekind) 1740.
Methylbutylbenzoylacrylsäure (Kozak) 1788.
Methylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Methylcarbaminylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 970.
Methylcarbazol (Borsche, Feise) 828.
Methylcarbazolcarbonsäure (Borsche, Feise) 824.
Methylcarbazylketon u. Derivv. (Borsche, Feise) 823.
Methylcarbithiosäure (Houben, Pohl) 1489.
Methylcarbostyril (Ornstein) 1269.
Methylcarboxäthylacetbuttersäure, Amid des Nitrils (Guareschi) 383.
Methylcarbylamin, molek. Verbrennungswärme (Lemoult) 403.
Methylchavicol, Redukt. (Henrard) 848.
Methylchinasäure, Methylester (Knöpfer) 1825.
Methylchindolanol (Fichter, Boehringer) 120.
Methylchinoloncarbonsäure, siehe auch: *Methylencinchoxinsäure.*
Methylchlorchinolin (Ornstein) 1269.
Methylchlorcinchoninsäure u. Derivv. (Ornstein) 1268.
Methylchlorhydratropasäure (Auwers) 85.
Methylchlorid, als dissoz. Mittel (Timmermans) 1006. — Anw. zu kryoskop. Messungen (Giran) 1874.
Methylchlorisopropylbenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methylchlorvinylbenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methylcinchoninsäure, Amid u. Methylester (H. Meyer) 1265. 1266. — u. Derivv. (Ornstein) 1267.
Methylcinchotoxin, Oxim, Beckmannsche Umlagerung (Padoa, Carughi) 899.
Methylconidin u. Derivv. (Löffler, Grosse) 1481.
Methylcyanäthylglutaconimid (Torrese) 875.
Methylcyanmethylglutaconimid (Torrese) 875.
Methylcyanmethylglutaconmethylimid (Torrese) 875.
Methylcyanstilbencarbonsäure u. Derivv. (Gyr) 1257.
Methylcyantrimethylpyridon (Piccinini) 411.
Methylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 458.
Methylcycloheptanol, saurer Phthalsäureester (Tschechowitsch) 1407.
Methylcyclohexanol u. Acetat (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylcyclohexanolcarbonsäure, Lacton (Perkin, Tattersall) 1409.
Methylcyclohexanon (Sabatier, Mailhe) 1696. — Derivv. (Markownikow, Smirnow) 1407.
Methylcyclohexanondicarbonsäure, Ester (Kötz) 251. — u. Semicarbazon (Kötz) 249.
Methylcyclohexanonessigestercarbonsäure, Ester u. Semicarbazon (Kötz) 251.
Methylcyclohexanonessigsäure, Ester und Semicarbazon (Kötz) 252.
Methylcyclohexanoxymethan (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylcyclohexencarbonsäure und Ester (Perkin, Tattersall) 1409.
Methylcyclohexylbenzol (Kursanow) 1745.

Methylcyclohexylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methyldiacetonalkamin, s.: *Methylaminomethylpentanol.*
Methyldiäthylaminodimethylcarbinol, siehe: *Diäthylaminobutanol.*
Methyldiäthylindolenin (Plancher, Ravenna) 111.
Methyldiaminoxylol u. Derivate (Morgan, Micklethwait) 1403.
Methyldibromstyrol (Tiffeneau) 1201.
Methyldichloräthylbenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methyldichlorbutanglykol (Blaise, Courtot) 99.
Methyldichlorisopropylbenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methyldichlormethylketodihydrobenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methyldichlorstyrol (Tiffeneau) 1201.
Methyldicyanglutaconimid (Guareschi) 332; (Torrese) 875.
Methyldihydroberberin (Merck) 435*.
Methyldihydrophenonaphthacridin (Bucherer, Seyde) 1053.
Methyldihydroresorcin (Blaise, Maire) 1489.
Methyldiketopimelinsäure (Gault) 1053. — u. Derivate (Blaise, Gault) 1183.
Methyldimethoxyanthrachinon (Perkin, Weizmann) 407.
Methyldimethoxybenzoylaceton (Ludwinowsky, Tambor) 267.
Methyldimethylaminodioxypurin (Forschbach, Weber) 838.
Methyldimethylindolinon (Brunner) 821.
Methyldiphenylessigsäure (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Methyldiphenylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Methyldipropylmethan (Clarke) 624.
Methyldithiocarbonglykolsäure (Holmberg) 1491.
Methylditolylpyridin (Thomae, Lehr) 810.
Methylen, Einw. v. Chlf. (Kötz, Zörnig) 228. — Nachweis von lose gebundenem (Votoček, Veselý) 761.
Methylenbiskresorcin (Luther) 547.
Methylenbisoxalessigsäure, Derivate (Gault) 825.
Methylenbisresorcin (Luther) 547.
Methylenbisthioglykolsäure u. Ester (Holmberg, Mattisson) 1617.
Methylenbisthiomilchsäure (Holmberg, Mattisson) 1617.
Methylenbistrimethylphendiol (Luther) 547.
Methylenbisxylorcin (Luther) 547.
Methylenblau, Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gillièron) 1259.
Methylenblaureaktion, siehe: *Harn.*
Methylencinchoxinsäure, Chlorid u. Ester (H. Meyer) 1267.
Methylendiäthylsulfon (Holmberg) 1781.
Methylendianisidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Methylendimethyldichlormethyldihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1583.
Methylendioxy . ., siehe auch: *Piperon* . . .
Methylendioxydimethoxybenzophenon und Oxim (Perkin, Weizmann) 407.
Methylendioxyphenylnaphtylpropionsäure (Fosse) 117. 478.
Methylendioxyphenylphenylpropionsäure (Fosse) 478.
Methylendioxyphenyltoluylpropionsäure (Fosse) 478.
Methylendioxytrimethoxybenzophenon (Perkin, Robinson) 817.
Methylendiphenetidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Methylendipyrrol (Pictet, Rilliet) 1261.
Methylendisalicylsäure (Mascarelli, Martinelli) 1322.
Methylendisulfid, V. im Quarz (Sjögren) 659.
Methylenditannin auf Baumwollstoffen (Merck) 916*.
Methylenditoluidin (Bischoff, Fröhlich) 154.
Methylenjodid, Verb. mit $AgNO_3$ (Scholl, Steinkopf) 458.
Methylenmethyldichlormethyldihydrobenzol (Auwers, Hessenland) 1582.
Methylenphthaliddibromid (Gabriel) 554.
Methylentrimethyldichlormethyldihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Methylfenchol, siehe: *Homofenchylalkohol.*
Methylfructosid, Methylierung (Purdie, Paul) 1250.
Methylfurol, liefernde Bestandteile der Lignocellulose u. Best. (Fromherz) 643. 645. — Oxime, Best. (Fromherz, Meigen) 781.
Methylfurolbarbitursäure (Fromherz) 645.
Methylglutarsäure (Semmler, Bartelt) 110. — u. Derivate (Blaise, Gault) 1184.
Methylglykolsäure, Nitril (Gauthier) 400.
Methylglyoxal, Vergärbarkeit (Mayer-Karlsbad) 581.
Methylglyoxalmonoxim, siehe: *Isonitrosoaceton.*
Methylgranatanin (Willstätter, Veraguth) 1188.
Methylguanidin, V. im Harn u. Pikrolonat (Achelis) 857.
Methylharnstoff, V. im Harn (Folin) 1803.
Methylheptan, s.: *Methyldipropylmethan.*
Methylheptandiol u. Diacetylverb. (Franke, Kohn) 628.
Methylheptanol (Clarke) 624.
Methylheptanon, siehe auch: *Amylaceton.*
Methylheptenon (Rupe, Lotz) 253.
Methylheptylacetaldehyd u. Semicarbazon (Sommelet) 874.

Methylheptylcarbinol und Derivate (Van Gysegem) 529. 530.
Methylheptylketon (Van Gysegem) 530.
Methylhexandiol, Diacetylverb. u. Phenylurethan (Franke, Kohn) 628.
Methylhexantricarbonsäure u. Ester (Kötz) 252.
Methylhexylketon, siehe: *Octanon.*
Methylhordenin, Jodmethylat, Spaltung (Léger) 1055. 1434.
Methylhydratropasäurealdehyd (Auwers) 35.
Methylhydrobenzoin (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Methylhydrozimtaldehyd u. Semicarbazon (Auwers) 34.
Methylimidazol (Merck) 1648*. — Bldg. aus Glucose und Formaldehyd (Windaus) 100. — Einw. von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108.
Methylindol, Darst. (Carrasco, Padoa) 571. — Einw. von Chlf. (Plancher, Ponti) 1135. — Verb. mit Pikrylchlorid (Ciusa, Agostinelli) 1538.
Methylisatin (Heller) 1426.
Methylisatoid (Heller) 1426.
Methylisoamylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylisobutylketon und Semicarbazon (Schlotterbeck) 797.
Methylisopropenylhexahydroisophthalsäure (Lapworth) 569.
Methylisopropenyltetrahydroisophthalsäure (Lapworth) 568.
Methylisopropyläthylen (Henry) 1487.
Methylisopropylcyclohexanol (Kötz) 248.
Methylisopropylcyclohexanondicarbonsäure, Ester (Kötz) 249.
Methylisopropylcyclohexen (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylisopropylcyclopentanon und Semicarbazon (Kötz) 250.
Methylisopropylhexanol, cyclisches (Semmler) 567.
Methylisopropylhexanon (Kötz) 249.
Methylisopropylketon (Samec) 1315.
Methyljodanthrachinon (Scholl) 1798.
Methyljodheptan (Clarke) 624.
Methyljodid, Rk. mit Methylalkohol (Wegscheider, Frankl) 1675.
Methylketodihydrochinazolincarbonsäure (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Methylketol, Aldehyd u. Derivate (Plancher, Ponti) 1135. — B. aus Chinolin (Padoa, Carughi) 899.
Methylkynurin (H. Meyer) 349.
Methylmalonsäure, Ester, Einw. v. $CHCl_3$ (Kötz, Zörnig) 280.
Methylmercaptooxypyrimidincarbonsäure u. Ester (Wheeler, Johnson etc.) 1634.
Methylmerochinen u. Derivate (Rabe) 174.
Methylmesidin, Acetylverb. (Bamberger, Rudolf) 465.
Methylmethenyltrichloramidin (Badische) 197*.
Methylmethoxycinchoninsäure, Methylester (Ornstein) 1268.
Methylmorphimethin u. Derivate (Knorr, Hörlein) 858.
Methylnaphthimidazole (Fischer) 1052.
Methylnaphthol u. Derivate (Betti, Mundici) 965.
Methylnaphthoximidazol (Fischer) 1052.
Methylnitroaminotrinitroxylol (Blanksma) 464.
Methylnitrodiphenylamin u. Benzoylverb. (Borsche, Feise) 828.
Methylnitroketodihydrochinazolin, Vergiftung beim Bromieren (Bogert) 1143.
Methylnitrolsäure (Wieland) 797.
Methylnitrooxyphenanthrophenazoxin (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Methylnitrotoluidin (Butler) 106.
Methylnonylacetaldehyd u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Methylnonyläther (Van Gysegem) 530.
Methyloctylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylolmethyläthylessigsäure (Neustädter) 1247.
Methylorange (Schoorl) 300. — Einw. von Kohlensäure und Essigsäure (v. Szyszkowski) 1304; v. Säuren (Veley) 63. 403. 1402. — Verh. zu W. (Schoorl) 503.
Methyloxanilsäure, Phenylester (Bischoff, Fröhlich) 156.
Methyloxychinazolincarbonsäure, siehe: *Methylketodihydrochinazolincarbonsäure.*
Methyloxycinchoninsäure u. Derivate (Ornstein) 1268.
Methyloxyflavon u. Acetylverb. (Ludwinowsky, Tambor) 267.
Methyloxyglutarsäure (Ahrens) 1100.
Methyloxynaphthimidazolsulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Methyloxyphenanthroxazin u. Salze (Kehrmann, Winkelmann) 897.
Methyloxyphenyldihydrooxazol u. Derivate (Diels, Beccard) 236.
Methyloxyphenylstyrylketon und Derivate (Neurath) 720.
Methyloxypiperidon (Leuchs, Splettstösser) 535.
Methyloxytetrahydrolutidincarbonsäure u. Derivate (Piccinini) 411. 412.
Methyloxytrimethoxybenzophenon (Perkin, Weizmann) 408.
Methylpentenlacton und Derivate (Fittig) 1618.
Methylpentosen, Best. (Jolles) 763.
Methylphenetidin (Wedekind, Fröhlich) 1251.

Methylphenyl . . . ., siehe auch: *Phenylmethyl . . . .*
Methylphenylacetaldehyd und Semicarbazon (Auwers) 85.
Methylphenylaceton (Tiffeneau) 39. 1579.
Methylphenylaminopyrazolon u. Derivate (Michaelis) 1050.
Methylphenylazobenzolchlorpyrazol (Michaelis) 1047.
Methylphenylazobenzolpyrazolon (Michaelis) 1047. 1050.
Methylphenylbromchlorpyrazol und Perbromid (Michaelis) 1048.
Methylphenylbromphenylcyanonitrobenzolaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 970.
Methylphenylbutylen u. Dibromid (Tiffeneau) 1579.
Methylphenylbutylenjodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Methylphenylchlorpyrazol u. Derivv. (Michaelis) 1047. 1048.
Methylphenylchlorpyrazolchlormethylat, siehe: *Isoantipyrinchlorid.*
Methylphenylcyanonitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Methylphenylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Methylphenyldichlorpyrazol (Michaelis) 1048.
Methylphenyldinitrobenzalaminopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Methylphenylglykol (Tiffeneau) 1578.
Methylphenylglykolbromhydrin (Tiffeneau) 1201.
Methylphenylglykolchlorhydrin (Tiffeneau) 1201. 1479.
Methylphenylglykoljodhydrin (Tiffeneau) 1201.— siehe auch: *Methovinylbenzoljodhydrin.*
Methylphenylglyoximhyperoxyd (Borsche) 961.
Methylphenylhydantoin (Gabriel) 157.
Methylphenylhydracrylsäure (Schroeter) 1626.
Methylphenylisonitrosopyrazolon (Michaelis) 1047.
Methylphenyljodchlorpyrazol (Michaelis) 1048.
Methylphenylketodihydrochinazolincarbonsäure (Bogert, Wiggin etc.) 976.
Methylphenylmethanazoharnstoff (Dimroth) 91.
Methylphenylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 969.
Methylphenyloxyhydantoin (Gabriel) 157.
Methylphenylpiperidin, opt.-akt., Äthylierung (Scholtz, Wassermann) 972.
Methylphenylpyrazolon u. Derivv. (Michaelis) 1047.
Methylphenylpyrrol (Borsche, Fels) 172. — Einw. von Chlf. (Plancher, Ponti) 1186.
Methylphenylpyrrolcarbonsäure u. Ester (Borsche, Fels) 171.
Methylphenylselenomethylpyrazol, siehe: *Isopseudoselenopyrin.*
Methylphenylthiomethylpyrazol, siehe: *Pseudoisothiopyrin.*
Methylphenyltrichlorphenylendiamin (Badische) 197*.
Methylphloroglucin, Bldg. aus Rottlerin (Telle) 48.
Methylphthalaldehydsäureanhydromethyldioxybenzopyranol, Hydrochlorid (Bülow, Desenniss) 50.
Methylpikraminsäure, siehe: *Aminodinitrokresol.*
Methylpiperidin (v. Braun) 350.
Methylpropenylcarbinol u. Derivv. (Courtot) 97.
Methylpropylacetaldehyd (Sommelet) 874.
Methylpropylacetessigsäure, Amid (H. Meyer) 1248.
Methylpropylcarbinol (Clarke) 624.
Methylpropyldioxyglutarsäure, Derivv. (Fittig) 1620.
Methylpropylketon (Clarke) 624. — u. Oxim, Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — u. Semicarbazon (Padoa, Ponti) 570.
Methylpropylketonammoniak (Thomae, Lehr) 810.
Methylpropylmalonsäure, Ester, Einw. von NH_3 (H. Meyer) 402.
Methylpseudophenanthrophenazoxim (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Methylpseudothiopyrin, siehe: *Phenyldimethylthiomethylpyrazol.*
Methylpyrandicarbonsäure u. Derivv. (Blaise, Gault) 1428.
Methylpyrrol (Pictet, Rilliet) 1261.
Methylresoflavin (Herzig, Tscherne) 1423.
Methyl-Rodin (Zernik) 368.
Methylsalicylamid, Benzoylderivv. (Mc Connan, Marples) 1199.
Methylsalicylcitraconamsäure (Piutti) 1122.
Methylsalicylcitraconimid (Piutti) 1122.
Methylsalicylmalonamsäure, Ester (Piutti) 1122.
Methylsalicyloxamsäure, Ester (Piutti) 1122.
Methylsalicylphthalamsäure (Piutti) 1122.
Methylsalicylphthalimid (Piutti) 1122.
Methylsalicylsuccinamsäure (Piutti) 1122.
Methylsalicylsuccinimid (Piutti) 1122.
Methylstilben (Tiffeneau) 1201. 1579.
Methylstyrol (Schroeter) 1626.
Methyltetrachloranilin, Acetylverb. (Badische) 682*.
Methyltetrahydrofuran (Padoa, Ponti) 570.
Methyltetramethoxybenzophenon (Perkin, Weizmann) 408.
Methylthiopyrin u. Jodmethylat (Michaelis) 737.

Methylthiosalicylsäure u. Methylester (Friedländer) 1585.
Methyltolimidazol (Fischer) 1052.
Methyltolylglykol, asym. (Tiffeneau) 1578.
Methyltolylketon (Thomae, Lehr) 810. — Einw. v. Jodessigester u. Mg (Schroeter) 1627.
Methyltolylketonammoniak (Thomae, Lehr) 809.
Methyltolylnitroamin (Butler) 106.
Methyltrichloranilin, Benzoylverb. (Badische) 1474*. — u. Acetylverb. (Badische) 682*.
Methyltrichlormethylketodihydrobenzol u. Derivv. (Zincke, Suhl) 240.
Methyltrichlornitroanilin, Formylverb. (Badische) 197*.
Methyltrimethylindolamin, Einw. v. Organomagnesiumverbb. (Plancher, Ravenna) 111.
Methyluracil, Affinitätskonst. (Wood) 539.
Methylvanillin u. Derivv. (Juliusberg) 548.
Methylvinylpyridin (Löffler, Grosse) 1482.
Methylxanthogenessigsäure, siehe: *Methyldithiocarbonglykolsäure.*
Methylzimtsäure u. Derivv. (Schroeter) 1625. — u. Methylester, Einw. von Organomagnesiumverbb. (Kohler) 559.
Metoxazontautomerie (Mc Connan) 1200.
Mikadogoldgelb (Green, Crosland) 258.
Mikadoorange (Green, Crosland) 257.
Mikroanalyse, anorgan., Anw. v. Gespinstfasern (Emich) 1071.
Mikrochemie, Anw. v. Nitron (Visser) 302. — botanische (Raciborski) 1595.
Mikrococcus dermatogenes (Fuhrmann) 865.
Mikrographie u. Fleischpulveruntersu. (Peltrisot) 1226.
Mikromanometer (Roberts) 528.
Mikroorganismen, Bldg. von Eiweißstoffen durch pathogene (Galimard, Lacomme) 577. — der Soyabereitung (Saito) 127. — des Bodens u. Ausnutzung der unl. Phosphate (Sante de Grazia, Cerza) 1214. 1451; (Sante de Grazia, Camiola) 1451. — siehe auch: *Bakterien etc.*
Mikrophen (Zernik) 1066.
Mikrophotographie, App. (Lenz) 817.
Mikroskopie, Einbettungsmittel Photoxylin (de Vecchi) 190.
Milarit (Busz) 368.
Milch, Anaeroben der Buttersäuregruppe (Rodella) 364. — Analyse mittels Serums (Carlinfanti, Pierandrei) 1357. — Bakterien (Van der Leck) 364. — Best., des Fettes (Adorján) 298; (Beger) 376; Bonnema) 512; (Kundrát, Rosam) 512; in kondens. (Hals, Klykken) 1288; nach d. Salmethode (Jaross) 1809; des Fettstoffes (Leturc) 1069; des Formaldehyds (Richardson) 845; von Konservierungsmitteln (Shrewsbury) 766. — bittere (Trillat, Sauton) 1700. — Darst. v. Eiweiß (Marsmann) 918*. — der Eselin, Fettgehalt (Wagner) 420. — der Frau (Primavera) 1357; Katalase (v. d. Velden) 1842; Nachw. v. Gallenbestandteilen (Van der Marck) 1064. — der Kuh, Aminosäuren des Albumins (Abderhalden, Přibram) 1547; V. einer Kinase (Hougardy) 1442; Zus. in versch. Jahreszeiten (Sherman) 494. — Einfl. d. Futterwürze Enzymol auf d. Produktion (Duré) 290; v. Asparaginnahrung (Völtz) 290. — Einw. des bulgar. Ferments (Bertrand, Weisweiller) 1277. — festgemachte (Eury) 982. — gesäuerte (Metschnikow) 1211. — Hygiene (Leuze) 493. — Konservierung auf physiol. Grundlage (Wulff) 981. — Labgerinnung (Slowzow) 494. — Labung (Prylewski) 1214. — nach d. Melken (Gruber) 1211. — Nachweis v. Formaldehyd (Rosenheim) 1809; v. $NaHCO_3$ mit Aspirin (Lelli) 909; v. Saccharose (Anderson) 1156; refraktometr. v. Wasserzusatz (Ackermann) 995. — Oxydationsindex (Comanducci) 911. — pasteurisierte, Kontrolle (Bruère) 376. — Produktion u. Nichteiweiß-N der Futtermittel (Morgen, Beger etc.) 907; u. Protein des Futters (Morgen, Beger etc.) 1452. — refraktometr. Unters. (Baier, Neumann) 1706. — Sterilis. mit H_2O_2 (Silverling, Franzén) 918*; (Rousseau) 1144. — Veränderung durch KOH u. NaOH (Krüger) 658. — v. Kokosnüssen (Behre) 495; v. Perugia (Teyxeira) 658. — Zers. durch Bac. mesentericus ruber (Gruber) 419. — Zus. (Aug. Hesse) 1446.
Milch . . ., siehe auch: *Lact* . . .
Milchsäure, Anw. in d. Therapie (Metschnikow) 1212. — Bldg. bei Atmung der Pflanzen (Stoklasa) 828; bei d. alkoh. Gärung (Slator) 651. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — durch Milchsäurebakterien erzeugte (Heinemann) 1805. — Ester, Verh. beim Erhitzen (Jungfleisch, Godchot) 1815. — Nachweis (Herzog) 762; im Magensaft (Thomas) 849. — V. im Amphibienmuskel u. Rk. mit Thiophen (Fletcher, Hopkins) 1442; im Harn von Schwangern (Underhill) 1558. — Wrkg. auf das Herz (Backman) 981.
Milchsäurebakterien, der Molkerei (Gruber) 1211. — Gruppierung (Löhnis) 1846.
Milchsäuregärung (Herzog) 368. — Bakterien (L. Müller) 835.
Milchsaft, siehe *Gummi, Kautschuk etc.*
Millerit, Löslichkeit (Weigel) 794.
Mineralien, As- u. Pb-haltige der Vesuveruption (Lacroix) 61. — der Vesuv-

eruption (Zambonini) 841. — des Vesuvaschenfalles (Tertsch) 1509. — künstl. Färbung (Gaubert) 1508. — Phosphorescenz (Urbain) 889. — saure u. alkal. Reaktion (Cornu) 1508. — Trennung durch Fll. (Clerici) 1349. — zinkhaltige, Analyse (Müller) 1223.
Mineralöle (Klaudy) 1763. — Molekulargew. (Normann) 1208. — u. Rückstände, Abscheid. v. harz- u. asphaltart. Körpern (Diamand) 77*; Reinig. mittels H_2SO_4 (F. Schwarz) 77*.
Mineralquellen, siehe: *Quellen*.
Mineralsäuren (Reusch) 1160. — s. auch: *Säuren*.
Mineralschmieröle, Analyse, Teerzahl (Kissling) 1228.
Mineralwasser, Best. v. Fluor (Carles) 990. — Fraktion. seltener Gase (Moureu, Biquard) 500. — isotonische (Bergell, Laband) 1143. — V. v. Fluor (Carles) 753. 1349.
Mischkrystalle, in ternären Systemen (Schreinemakers) 524. — isomorpher Substst. (Goßner) 2.
Mischungen, siehe: *Gemische*.
Mist, Wrkg. (Stoklasa) 1702.
Mörtel (Gary) 1466.
Mohn, Bau (Thoms) 1057. — Gehalt der Kapseln an Alkaloiden (Malin-Punkalaidun) 1057.
Mohnöl, Verw. zu Firnis (Petrow) 814.
Mohrrübe, Saft (André) 979. — Wurzelsaft (André) 356.
Molekularbewegung, Brownsche (Svedberg) 148. 899; (v. Smoluchowski) 208. 1374; (Einstein) 1090.
Molekulargewicht, der Gase (Berthelot) 606. 786. — flüchtiger Stoffe, ebulliosk. Best. (Beckmann) 1382. — v. Lösungsmitteln (Baume, Tsakalotos) 1092. — u. opt. Drehung (Patterson, Thomson) 1378. — u. Viscosität (Dunstan, Wilson) 1009.
Molekularkräfte, Wirkungsradius (Fuchs) 385.
Molkeneiweiß u. Labgerinnung (Schmidt-Nielsen) 1547.
Molkerei, Milchsäurebakterien (Gruber) 1211.
Mollusken (Mendel, Bradley) 413. — Gehalt der Schalen an Fluor (Carles) 1141.
Molybdän, Verb. mit B (Binet du Jassonneix) 1773.
Molybdänocker (Schaller) 1454.
Molybdänpentachlorid, Verb. mit N_4S_4 (Davis) 223.
Molybdänsäure, Einw. von Mo (Guichard) 223. — gelbe (Graham) 795. — Komplexbildung in Lsgg.; Einw. v. Sauerstoffsäuren (Rimbach, Neizert) 938.
Molybdänverbindungen, Einw. v. Phenylhydrazin (Pozzi-Escot) 1460.
Monaden (Armstrong) 8.
Monazit (Tschernik) 1215.
Monazoacetophenonammoniak (Thomae) 809.
Monazoketonammoniake (Thomae) 808. 809. 810.
Monazomethyltolylketonammoniak (Thomae, Lehr) 809.
Monostearin (Grün, Theimer) 1781.
Monostearochlorhydrin (Grün, Theimer) 1781.
Monotal 1449.
Monthierssches Blau (Hofmann) 1572.
Monticellit (Hermann) 912.
Morphin, Best. im Opium (Picard) 138; (Farr, Wright) 1080. — Einfl. auf Magen- u. Pankreassaftsekretion (af Klercker) 1060. — Einw. v. Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168. — Gewinnung durch Extraktion mit Kresol (Tickle) 1054. — Löslichkeit u. Schmelzp. (Guild) 1337. — optische Isomere (Lees, Tutin) 352. — stopfende Wrkg. (Magnus) 56.
Morphinprobe (Tickle) 1054.
Most, Reduktion von Nitraten (Rossi, Scurti) 285.
Motoisomerie (v. Ostromisslensky) 334. — (Knoevenagel) 802.
Mumme (Hanow) 1592.
Mursinskit (v. Fedorow) 1146.
Muscarin, Einw. von Jod-KJ (Pelzt, Gilliéron) 1259.
Muscovit, japan. (Wada) 1638.
Muskeln, B. v. Glykogen (Hatcher, Wolf) 1701. — Bindung des Kreatins (Urano) 487. — Extraktivstoffe (Gulewitsch) 413. 829; (Krimberg) 648. — toxische Prodd. (Charrin, Goupil) 744. — v. Amphibien, V. v. Milchsäure (Fletcher, Hopkins) 1442.
Muskon, antisept. Wrkg. (Kobert) 420.
Mutterkorn, Alkaloide (Barger, Carr) 52. 1435; (Barger, Dale) 279. — Nachweis im Mehl (Fernau) 1273.
Myelinform (Senft) 1634.
Mykoderma, Trennung von Essigbakterien (Bergsten) 590.
Myoalbumin, Unterscheid. von Serumalbumin durch Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 179.
Myristicin u. Derivv. (Richter) 1742.
Myristinsäure, Methylester (Bull) 54; (Haller, Youssoufian) 421.
Myristodilaurin (Grün, Schacht) 1779; (Grün, Theimer) 1781.
Myristodistearin (Grün, Schacht) 1778; (Grün, Theimer) 1780.
Myrosin (Gonnermann) 169.

Myrrhenöl (Lewinsohn) 48.
Myrtenal u. Derivv. (Semmler, Bartelt) 1410.
Myrtenöl (Schimmel & Co.) 1418.
Myrtenol u. Derivv. (Semmler, Bartelt) 1410.
Myrtensäure u. Derivv. (Semmler, Bartelt) 1411.
Myrtenylchlorid (Semmler, Bartelt) 1410.
Myrtol (Semmler, Bartelt) 1410.
Myrtus communis (Semmler, Bartelt) 1410.
Mytilus edulis, Wrkg. v. Salzlsgg. auf d. Cilienepithel (Lillie) 490.

Nährmittel aus Kleber (Dumitriu) 384*. — aus Mehl und Milch (Entholt 1475*.
Nährsalze, Henselsche (Beythien, Atenstädt) 747. — Abbau des Eiweiß in der Leber (Freund, Toepfer) 55.
Nahrung, siehe: *Ernährung*.
Nahrungsmittel, Best. des W. durch Dest. (Van der Laan) 1809. — Einfluß von Pflanzenenzymen auf die Ausnutzung (Ellenberger) 359; v. Salicylsäure (Wiley) 1060. — Gehalt an Formaldehyd (Perrier) 129. — pflanzliche, künstl. Verdauung (Rothe) 1343. — Verteilung des P (Balland) 365. 579; des S (Balland) 653. — Wrkg. der proteolyt. Fermente (Grimmer) 1635.
Nahrungsmittelchemie (Rühle) 1805.
Naphtha, siehe: *Petroleum*.
Naphthacenchinon, Derivate (Bentley, Friedl etc.) 1181. 1419.
Naphthacridon (Ullmann, Denzler) 348.
Naphthalin, Bldg. aus Cyclooctanderivv. etc. (Willstätter, Veraguth) 1187. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Formel (Obermiller) 951. — katalyt. Reduktion (Ipatiew) 1721. — räuml. Auffassung v. Derivaten (Kaufler) 1126. — Verbrennungswärme (Fries) 1510. — Volumen in Chinolin- und Toluollsg. (Lumsden) 1088.
Naphthalindisulfosäure (Kaufler) 1127. — Einw. v. NaOH (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Naphthalinsulfosäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Na-Salz (E. Fischer) 258.
Naphthanthrachinon, Benzanthronderivat (Badische) 1002*.
Naphthene, phenylierte (Kurssanow) 1744. — siehe auch: *Polymethylene*.
Naphthensäuren, Anw. als Ersatz f. Fettsäuren (Breda) 388*.
Naphthionsäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1789.
Naphthionsäureazonaphthionsäure (Paul) 955.
Naphthionsäureazonaphtholdisulfosäure (Paul) 956.
Naphthionsäureazosalicylsäure (Paul) 955.
Naphthochinhydron (Willstätter, Parnas) 1498.
Naphthochinolin, Nitroderivate (Hepner) 687.
Naphthochinon, amphi- (Willstätter, Parnas) 1496. — Best. (Boswell) 1154. — Darst. (Grandmougin) 46. — Dioxim, Derivate (Hantzsch, Glower) 228.
Naphthochinonsulfosäure (Sachs, Berthold etc.) 1129. — Salze mit Farbbasen (Sachs, Berthold etc.) 1749.
Naphthocinchoninsäure (Plancher, Ponti) 1135.
Naphthoesäure, Neutralisierung (Koritschoner) 1542.
Naphthol, Einw. von Jod (Orlow) 1194. — Harz mit Formaldehyd (H. Mayer) 314. — katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — V. mit Abrastol (Salomone) 306. — Verb. mit Toluidin, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1236.
Naphtholäthyläther (Autenrieth, Mühlinghaus) 242.
Naphtholäthylätheraldehyd, Azin (Vorländer) 1776.
Naphtholbenzoin, Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502.
Naphtholbenzylamin (Betti) 1042.
Naphtholdisazobenzol und Acetylverb. (Grandmougin) 46.
Naphtholsulfosäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1789. — und Derivate, Kondens. mit Formaldehyd (Farbenfabr.) 776*. — Salze mit Aminobenzoesäureester (A.-G. f. Anilinfabr.) 1651*.
Naphthophenosafranin, sym. (Barbier, Sisley) 742.
Naphthosafranol und Äther (O. Fischer, Arntz) 121. — siehe auch: *Oxyrosindon*.
Naphthoxybuttersäure, Naphthylester (Bischoff) 94.
Naphthoxyisobuttersäure, Naphthylester (Bischoff) 94.
Naphthoxyisovaleriansäure, Naphthylester (Bischoff) 94.
Naphthoxypropionsäure, Naphthylester (Bischoff) 94.
Naphthylamin, aryliertes, Einw. v. Formaldehyd u. HNO_2 (Bucherer, Seyde) 1053; von Pentamethylendibromid (Scholtz, Wassermann) 1128. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Verb. mit Phenol, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1236. — Verbrenn.- und Bildungswärme (Lemoult) 287.
Naphthylaminazonaphthionsäure (Paul) 955.
Naphthylaminbordeaux, leicht ätzbare (Cassella & Co.) 1516*.
Naphthylamindisulfosäure (Veley) 408.
Naphthylaminodiphenylguanidin (Busch) 481.

Naphthylaminonaphtholdisulfosäure (Farbenfabr.) 1654*.
Naphthylaminsulfosäure (Veley) 403. — u. Derivate, Kondens. mit Formaldehyd (Farbenfabr.) 777*.
Naphthylazophenylaminophenyliminomethan (Busch) 481.
Naphthylcyanamin (Pierron) 548.
Naphthyldiazothioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Naphthyldithiocarbaminessigsäure, Ester (Wagner) 971.
Naphthylendiamin, Darst. (Grandmougin) 46. — u. Acetylverb. (Atkinson, Thorpe) 729. — u. Derivate, Bldg. aus Benzylcyanid etc. (Atkinson, Thorpe) 728. — siehe auch: *Diaminonaphthalin.*
Naphthylphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Naphthylphenylendanilodihydrotriazol (Busch) 481.
Naphthylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Naphthylrhodaninsäure (Wagner) 971.
Narcein, Rkk. (Reichard) 879. — u. Derivate (Freund) 639.
Narceonsäure (Freund) 641.
Narcindonin (Freund) 642.
Narkose durch Chlf., Einw. auf Blut (Perrucci) 905.
Narkotin, Rkk. (Reichard) 847.
Narkotische Extrakte (Matthes, Rammstedt) 309. 1812.
Nastin 581.
Natrium, Cadmide (Dawson) 326; (Kurnakow, Kusnezow) 869. — Dichte (Richards, Brink) 1016. — Fluorescenz- u. magnet. Rotationsspektren (Wood) 935. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093; (Jahn) 1660. — K-Hg- u. Cd-Hg-Verb. (Jänecke) 454. — Legierung mit K, Bldg. an Erdleitungen (Bassett) 1244. — Sole, Eigenbewegung der Teilchen (Svedberg) 149. — Trennung von K (Makowski) 302; als Chlorplatinat (Morozewicz) 1512. — Umkehrung der Linie (König, Zupanec) 1015. — Wrkg. auf 1 Mol. H_2O (de Forcrand) 146. — Zeemansches Phänomen (Lohmann) 1011.
Natriumamid, Einw. auf Äthylenbromid, Chlf., Aldehyd etc. (Meunier, Desparmet) 1101.
Natriumarsenat (Pickering) 1806. — Einw. auf die Glucosegärung (Harden, Young) 588.
Natrium arsenicosum (Fernau) 1450.
Natriumbromid, Übersättigung (de Coppet) 1287.
Natriumcarbonat, Kaustizierung (Le Blanc, Novotný) 74. — siehe auch: *Soda.*
Natriumchlorat, reguläres aktives (Copaux) 1095.
Natriumchlorid, Ausscheidung durch die Haut (Schwenkenbecher, Spitta) 832. — Best. in Zinnchlorid (Heermann) 586. — Brechung, Viscosität u. Überführungszahl von Lsgg. (Briner) 448. — Erstarr. mit NaF (Plato) 1096. — Gefrierpunktserniedr. in verd. Lsg. (Jahn) 1660. — Gewinnung in d. Türkei (C. Mayer) 74. — Giftigkeit der Lsg. (Loeb) 183. — hydrolyt. Spaltung (Emich) 1383; als Vorlesungsvers. (Emich) 1383. — Leitfäh., D. u. spez. Wärme von Lsgg. u. Gemischen mit NaOH-Lsg. (Demolis) 447. — Lösungswärme in W. (Brönsted) 202. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — siehe auch: *Steinsalz.*
Natriumdisulfid, reduz. Wrkg. auf aromat. NO_2 (Brand) 405.
Natriumfluorid, Erstarr. mit NaCl (Plato) 1096. — hemmender Einfluß auf Lipase (Loevenhart, Peirce) 1209.
Natriumhydrosulfid, Anw. zur partiellen Reduktion v. NO_2 (Brand) 404.
Natriumhydrosulfit, Anw. zur Reduktion (Grandmougin) 46; in der biochem. Analyse (Durig) 1752; zur Reduktion von Nitroazoverbb. (Grandmougin) 153. — Einw. auf Diazoniumsalze (Grandmougin) 880. 1117. — s. auch: *Hydroschweflige Säure.*
Natriumhydroxyd, Bldg. aus Soda (Wegscheider) 1015. — Brechung v. Lsgg., Überführungszahl (Briner) 448. — carbonatfreie Lsg. (Abegg, Mueller) 447. — Darst. aus NaCl + PbO (Berl, Austerweil) 1815. — Leitfäh., spez. Wärme u. Dichte (Demolis) 447.
Natriumjodat, Gefrierpunktserniedr. in verd. Lsg. (Jahn) 1661.
Natriumkaliumdisulfat (Wyroubow) 791.
Natriumlithiumsulfat (Johnsen) 1594.
Natriummetaborat (Guertler) 1518*.
Natriummetawismutat (Gutbier, Bünz) 452.
Natriumnitrat, Anw. als Sperrflüss. für CO_2 (Rebenstorff) 507. — Düngewirkg. (Fickendey) 289. — Einfluß der Verunreinigungen auf d. Vegetation (Sante de Grazia) 656. — Elektrolyse von geschmolzenem (Couchet, Némirowsky) 1240. — Leitfäh. u. Viscosität von geschmolz. (Lorenz, Kalmus) 1659. — Wrkg. im Verhältn. zu $(NH_4)_2SO_4$ (Süchting) 1282.
Natriumnitrit, Einw. auf $BaCl_2$ (Matuschek) 1385. — Wrkg. auf Sojabohnen (Stutzer) 1279.
Natriumoxyd (Rengade) 610.
Natriumpentasulfid, reduz. Wrkg. auf arom. NO_2 (Brand) 405.

Natriumperborat, Anw. zur Behandlung von Pityriasis versicolor (Gillot) 367.
Natriumperoxyd, Farbenrk. mit organ. Verbb. (Alvarez) 669. — Verwend. zur Darst. v. O (Turner) 789; (Burrows) 1092.
Natriumphosphat, prim. (Spring) 1384; Veränd. durch Druck (Spring) 1384. — Wrkg. auf Peristaltik u. Abführung (Auer) 490.
Natriumquecksilberthiosulfat, Anw. zum Nachweis v. Aldehyden (Feder) 1355.
Natriumstannit (Goldschmidt, Eckardt) 80.
Natriumsulfat, Darst. nach Oehler (T. Meyer) 428. — Gemisch mit NaH_2PO_4 (Spring) 1384. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — Übersättigung (de Coppet) 1237. — Wrkg. auf Peristaltik u. Abführung (Auer) 490.
Natriumsulfid, als Reduktionsmittel für aromat. Nitro (Brand) 404. — Einw. von Licht auf die Oxydation (Trautz) 209.
Natriumthiosulfat, Einfl. auf d. Giftwrkg. v. $AgNO_3$ (Pigorini) 1446.
Natriumverbindungen, Isomorphismus mit K-Verbb. (Kurnakow, Shemtschushny) 867.
Naumannit (Puschin) 1726.
Naurodit (v. Knebel) 1640.
Nebelbildung in staubfreier Luft (Barus) 1237.
Neodym, Abscheid. (Haitinger, v. Lang) 1019. — Atomgew. (Clarke etc.) 523. — Thermochemie (Matignon) 698. — Trennung v. Praseodym (Esposito) 1668.
Neodymnitrat, Ammoniumdoppelsalz (Wyroubow) 791.
Neodymoxyd, reines (Holmberg) 1308.
Neodymsalze, katalyt. Wrkg. (Barbieri, Volpino) 1529.
Neodymverbindungen, Phosphorescenz (de Kowalski, Garnier) 1728.
Neon, Zeemansches Phänomen (Lohmann) 1011.
Nephelin (v. Fedorow) 1217.
Nepouit (Glasser) 499. 1347.
Nerven, Einw. v. Cocain, Novocain, Alypin u. Stovain (Läwen) 182.
Nervenreizung (Krüger) 886.
Nesslers Reagens, Rk. mit Aminen (Charitschkow) 1730.
Neublau B u. G (Formánek) 975. — Einw. von verd. SS. (Thorpe) 1387.
Neufuchsin, Leukoverb. (Schmidlin) 845.
Neufuchsincarbthiol (Lambrecht) 726.
Neufuchsindisulfon (Schmidlin) 845.
Neumethylenblau, Einw. von verd. SS. (Thorpe) 1387.
Neurofebrin (Zernik) 1065.
Neusilber, elektr. Widerstand (Willows) 225.
Neutralisationsanalyse, Farbenumschlag (Schoorl) 800.
Neutralsalzwirkung (v. Szyszkowski) 1304.
Nickel, Anw. zu katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1720. — Best. durch Elektrolyse (Foerster) 62. — Darst. aus Abfällen nickelplattierter Bleche (Richter) 594. — Destillation (Moissan) 1243. — elastische Konstanten u. Magnetisierung (Honda, Terada) 515. — katalyt. Wrkg. bei Indolen (Carrasco, Padoa) 348. — Legierungen mit Ag (Petrenko) 1312; mit As (Friedrich, Bennigson) 1730; mit Cu (Guertler, Tammann) 620; (Kurnakow, Shemtschushny) 1727; mit Fe (Wedding) 999; (Smith) 1754; mit Sn (Vigouroux) 1664; mit Zn, elektrolyt. Abscheidung (Schoch, Hirsch) 1773. — pyrophores, Darst. (Grassi) 237. — Verh. in H_2SO_4 bei Wechselstrom (Coppadoro) 1302. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Nickelammoniumchlorid (Johnsen) 1594.
Nickelcarbonyl (Mond nickel Co.) 907*. — Einw. v. J (Lamplough) 28.
Nickelchlorid, fördernde Wrkg. auf Parthenogenesis (Delage) 359.
Nickelchromate (Gröger) 221.
Nickelchromioxyd, kryst. (Guertler) 1518*.
Nickeldiäthylglyoximin (Tschugajew) 707.
Nickeldioxyd, Säurefunktion (Bellucci, Rubegni) 793.
Nickelerze, Behandl. mit CO (Mond nickel Co.) 917*.
Nickelnatriumuranylacetat (Johnsen) 1594.
Nickelonickelihydrat (Bellucci, Rubegni) 793.
Nickeloxyd, Anw. zur katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721. — kolloidales enthalt. Präparate (Kalle & Co.) 856*.
Nickeloxydul, Anw. zur katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721.
Nickelruß (Kržižan) 1297.
Nickelsalze, Wrkg. auf d. Organismus (Dzerzgowsky, Schumow-Sieber) 361.
Nickelstahl, elastische Konstanten u. Magnetisierung (Honda, Terada) 516.
Nickelsulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Nickeltiegel in der Analyse (Kržižan) 1297.
Nicotin, Gehalt in südafrik. Tabak (McCrae) 580.
Niederschläge, automat. Waschapp. (Machan, Neumayer) 1005; (Raikow) 1006. — Best. von in Flüssigkeit suspendierten (Gillot, Grosjean) 755. 1595; (Pellet) 1595.
Niere u. Harnabsonderung (Asher) 181.
Nilblau, Acylierung (Scholl, Berblinger) 821. — Einw. von verd. SS. (Thorpe) 1387.
Niob (v. Bolton) 1487. — Best. neben Ti (Warren) 761. 1158.
Nitr . . ., siehe auch: *Stickstoff* . . .
Nitra . . ., siehe auch: *Nitroa* . . .
Nitragin s.: *Bakterien, knöllchenbildende.*

Nitranilsäure, K-Salz (Henle) 717.
Nitrifikation im Kanalwasser (Reid) 1813.
Nitrile, Best. (Guillemard) 669. 1601. — Bldg. (Guillemard) 1186. — Darst. (Badische) 1652*. — mol. Verbrennungswärme (Lemoult) 403. — Verbb. mit Metallhalogeniden (Thomas) 1248. — Verh. gegen Metallsalze (Hofmann, Bugge) 1740. — s. auch: *Dinitrile.*
Nitriloxyde (Wieland) 1677.
Nitritreaktion, botan. (Raciborski) 1596.
Nitro, Einführung (Witt, Utermann) 153; mittels Benzoylnitrat (Francis) 104; unter Anw. v. Essigsäureanhydrid (Orton) 879.
Nitroacetophenon (H. Meyer) 1118. — feste Phasen (Vorländer) 1775.
Nitroäthan, Bldg. (Rây, Neogi) 235.
Nitroäthylaminobenzoesäure (Baudisch) 557.
Nitroäthylzimtsäure (Schroeter) 1627.
Nitroamine, aromatische hochsubstituierte, Umlagerung (Smith, Orton) 1189. — Darst. (Orton) 879.
Nitroaminoditolyl (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Nitroaminokresol (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Nitroaminophenol (Reverdin) 104. — Diacetylverb. (Meldola) 715.
Nitroaminotetraoxybenzol, Diazoanhydrid (Henle) 718.
Nitroanilin (Pictet, Khotinsky) 1246. — Acetylverb. (Butler) 106; Bldg. mittels Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1026; elektrochem. Redukt. (Brand, Stohr) 466; Reduktion (Leuchs) 1190. — Benzoylverb. (Butler) 106. — Darst. aus Dinitrobenzol (Brand) 404. — Einw. v. Pentamethylendibromid (Scholtz, Wassermann) 1123. — Kondens. mit Nitrosobenzaldehyd (Alway, Gortner) 336. — Löslichkeit der Isomeren (Charitschkow) 1739. — Trichloracetylverb. (L. u. P. Spiegel) 1569. — u. Acetylverb. (Witt, Utermann) 154. — u. Derivate, Bldg. (Tingle, Blanck) 633.
Nitroanilinooxynaphthacenchinon (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Nitroanisaldehyd, Oxime u. Nitrophenylhydrazon (Ciusa) 548.
Nitroanisol (Schmidt) 1677.
Nitroanthrachinonsulfosäure (Frobenius, Hepp) 1203.
Nitroazoverbindungen, Reduktion mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 158.
Nitrobakterien, V. im W. des Meeres (Benecke) 1210; (Thomsen) 1210.
Nitrobarbitursäure, Salze (Hantzsch) 1688.
Nitrobenzalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 107.
Nitrobenzalaminoisorosindon (O. Fischer, Arntz) 121.
Nitrobenzalaminonaphthol (Möhlau, Adam) 108.
Nitrobenzalaminophenol (Möhlau, Adam) 107.
Nitrobenzalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 108.
Nitrobenzalanisylhydrazinoessigsäure (Busch, Meussdörffer) 1037.
Nitrobenzaldehyd, Einw. v. Diazomethan (H. Meyer) 1118. — Oxime, Lichtwrkg. u. Benzyläther (Ciusa) 548. — Phenylhydrazon, Verb. mit Pikrylchlorid (Ciusa, Agostinelli) 1538. — Reduktion (Bamberger) 557.
Nitrobenzaldehydsulfosäure (Green, Crossland) 258.
Nitrobenzalhydrazin, $AgNO_3$-Verb. (Stollé) 1671.
Nitrobenzalmalonsäure (H. Meyer) 1266.
Nitrobenzalmethylphenylaminopyrazolon (Michaelis) 1050.
Nitrobenzalphenetidin (Vorländer) 1776.
Nitrobenzalpinylsemicarbazon (Leach) 1041.
Nitrobenzaltolylhydrazinoessigsäure (Busch, Meussdörffer) 1037.
Nitrobenzalxylylhydrazinoessigsäure (Busch, Meussdörffer) 1036.
Nitrobenzoesäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441. — B. aus Benzoylnitrat (Francis) 104. — Einw. von alkoh. HCl (Kailan) 1198. — Ester, Verseifung (Kailan) 1323.
Nitrobenzol, Einw. v. aliphat. Alkoholen im Licht (Ciamician, Silber) 403; v. P u. Alkalien (Weyl) 1030; v. P u. W. (Weyl) 541. — elektrochem. Reduktion (Noyes) 802; mit Lävulinsäure (Emmert) 1045. — krit. Lösungstemp. mit Hexan (Timmermans) 1008. — Motoisomerie (Knoevenagel) 802. — Redukt. u. Chlorierung (Blanksma) 363.
Nitrobenzolazoanthranol (Kaufler, Suchannek) 818.
Nitrobenzolazobenzaldehyd und Derivate (Alway, Gortner) 336.
Nitrobenzolazobenzaldehydnitroanilid (Alway, Gortner) 336.
Nitrobenzolazomesoanthramin (Kaufler, Suchannek) 818.
Nitrobenzolazophenol (Grandmougin) 158.
Nitrobenzolazosalicylsäure, Reduktion mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin) 158.
Nitrobenzoldiazodimethyldiaminoxylol (Morgan, Micklethwait) 1404.
Nitrobenzoldiazothioacetat (Friedländer, Chwala) 1790.
Nitrobenzoldiazothioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Nitrobenzoldiazotrimethyldiaminoxylol (Morgan, Micklethwait) 1404.

Nitrobenzophenon, alkal. Redukt. u. Hydrazon (Carré) 726.
Nitrobenzoylanthranilsäure (H. Meyer) 1494. — Ester (Schroeter) 1630.
Nitrobenzoylanthranoylanthranilsäure (H. Meyer) 1494.
Nitrobenzoyldianthranoylanthranilsäure (H. Meyer) 1494.
Nitrobenzoylnitrat (Francis) 105.
Nitrobenzylchlorid, Einw. v. Acetylaceton (Mech) 245.
Nitrobenzyliden..., siehe: *Nitrobensal*...
Nitrobrombenzol, Löslichkeit der Isomeren (Charitschkow) 1738.
Nitrobromkresol (Zincke) 804.
Nitrobromoxytoluylsäure (Zincke) 811.
Nitrobromtoluidin, Acetylverb. (Blanksma) 464.
Nitrobutan, Bldg. (Rây, Neogi) 285.
Nitrocatechontrimethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Nitrocellulose, acetylierte (Lederer) 488*; (Berl, Smith) 1108. — Fäden (Soc. an. Lumière) 859*. — Hydrolyse (Silberrad, Farmer) 588. — in Äther-Alkohol lösl. (Lunge) 947. — Löslichkeit (Stepanow) 1109. — Zers. (Ssaposhnikow) 1185.
Nitrochinolin (Kaufmann, Decker) 51.
Nitrochlorbenzol, Löslichkeit der Isomeren (Charitschkow) 1738.
Nitrochlortoluidin, Acetylverb. (Blanksma) 464.
Nitrocinnamalaminodimethylanilin (Möhlau, Adam) 108.
Nitrocinnamalaminonaphtol (Möhlau, Adam) 108.
Nitrocinnamalaminophenol (Möhlau, Adam) 108.
Nitrocinnamalaminosalicylsäure (Möhlau, Adam) 108.
Nitrocumarin (Francis) 105.
Nitrocyanstilbencarbonsäure (Gyr) 1258.
Nitrodiäthylaminobenzoesäure (Baudisch) 557.
Nitrodianthrachinonimid (Farbenfabr.) 774*.
Nitrodibromanilin (Körner, Contardi) 542.
Nitrodibrombenzol (Körner, Contardi) 542; (Jaeger) 27.
Nitrodibromkresol (Zincke) 804.
Nitrodimethoxynaphthalin (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Nitrodimethylaminobenzoesäure (Baudisch) 557.
Nitrodimethylaminoxylol (Morgan, Micklethwait) 1404.
Nitrodimethylanilin (Baudisch) 556.
Nitrodimyristopropandiol (Grün, Theimer) 1780.
Nitrodinitrosotrioxyanthrachinonazin (Scholl, Mansfeld) 781.
Nitrodioxychinondiazoanhydrid (Henle) 718.
Nitrodiphenyl (Vorländer) 1775.
Nitrodiphenylsulfid (Mauthner) 30.
Nitroessigsäure, Nitril u. Amid (Steinkopf, Bohrmann) 1733.
Nitroglycerin, Hydrolyse (Silberrad, Farmer) 588.
Nitroglycerinsprengstoffe, schwer gefrierbare (Claessen) 1475*.
Nitroguajacol (Reverdin, Crépieux) 242.
Nitrohydrochinonäther (Hantzsch) 1698.
Nitrohydrochinondimethyläther (Kauffmann, Fritz) 544.
Nitroisoantipyrin (Michaelis) 1048.
Nitroisopseudothiopyrin (Michaelis) 1049.
Nitrojodbenzol (Körner, Contardi) 541.
Nitroketone, farblose, gelbe u. rote Salze (Hantzsch) 1687.
Nitrokulturen als Impfmittel f. Hülsenfrüchte (Remy) 656.
Nitromalonsäure, Amid u. Salze der Ester (Hantzsch) 1688.
Nitromandelsäure, Nitril (Francis) 105.
Nitromethan, Lösungswärme (Walden) 1880.
Nitromethyldiphenylsulfid (Mauthner) 30.
Nitromethylzimtsäure u. Ester (Schroeter) 1626.
Nitron, siehe: *Diphenylanilodihydrotriazol.*
Nitronaphthochinolin (Hepner) 637.
Nitronaphthol, Äthyl- u. Methyläther (Francis) 105.
Nitrooctan (Ahrens) 1101.
Nitrooximinoessigsäure (Wieland) 798.
Nitrooxychindolin (Fichter, Boehringer) 119.
Nitrooxydihydrophenanthrophenazoxin (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Nitrooxyphenanthrophenazoxin (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Nitrooxytoluylsäure, Acetylverb. u. Methylester (Zincke) 811.
Nitrophenacetin (Butler) 106.
Nitrophenol (Schoorl) 300. — Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — Löslichkeit der Isomeren (Charitschkow) 1738. — Verh. zu W. (Schoorl) 503. — Volumen in Chlf-Lsg. (Lumsden) 1088. — Konstit. u. Farbe (Kauffmann) 548; (Hantzsch) 1693. — Salze, Isomerie (Hantzsch) 880.
Nitrophenoxypropionsäure, Chlorid, Methyl- u. Nitrophenylester (Bischoff) 95. 96.
Nitrophenylazoformaldoxim (Busch, Meussdörffer) 1088.
Nitrophenylbromchlorpyrazol (Michaelis) 1047.
Nitrophenylbutanon, Oxim u. Phenylhydrazon (Mech) 245.
Nitrophenylbuttersäure u. Methylester (Schroeter) 1627.
Nitrophenylchlorpyrazol (Michaelis) 1047.

Nitrophenyldicyanglutaconimid (Torrese) 875.
Nitrophenylendiamin (Brand) 405.
Nitrophenylglutarsäure (Meerwein, Schroeter) 1624.
Nitrophenylhydrazin, Diacetylverb. (Friedländer, Chwala) 1790. — Trichloracetylverb. (L. u. P. Spiegel) 1570.
Nitrophenylhydroxylamin (Brand) 405.
Nitrophenylmethylphenylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 970.
Nitrophenylnitromethan, Salze (Hantzsch) 1691.
Nitrophenylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Nitrophenylthioglykolsäure u. Methylester (Friedländer, Chwala) 1791.
Nitrophthalsäure, Ag-Salz, Einw. von CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1676.
Nitrophylen (Perotti) 1151.
Nitropiperonal (Francis) 105.
Nitropropiophenon (Comanducci, Pescitelli) 1034.
Nitroprussidnatrium (Arnold) 137. 1463.
Nitropseudophenanthrophenazoxin (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Nitropyrogallol, Dimetyläther (Pollak, Goldstein) 1324.
Nitrosamine, Mol.-Refr. (Schmidt) 1677.
Nitrose Gase, siehe: *Stickoxyde*.
Nitrosoacetoxyamidoxim, Na-Verb. (Wieland) 1667.
Nitrosoäthylanilin (Schmidt) 1676.
Nitrosoäthylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Nitrosoanilin, Acetylverb. (Brand, Stohr) 467; (Leuchs) 1190.
Nitrosoantipyrin, Einw. v. Nitrobenzylcyanid (Sachs, Alsleben) 970.
Nitrosobenzaldehyd, Kondens. mit Nitroanilin (Alway, Gortner) 386.
Nitrosobenzaldiacetonamin (Kohn, Wenzel) 456.
Nitrosochlorbenzoesäure, Methylester (Freundler) 1574.
Nitrosodihydrotetrazolcarbonamid (Wieland, Bauer) 1684.
Nitrosodiisoamylamin (Schmidt) 1676.
Nitrosodimethylanilin, feste Phasen (Vorländer) 1775.
Nitrosodiphenylamin, elektrolyt. Reduktion (Nover) 802.
Nitrosodipropylamin (Schmidt) 1676.
Nitrosoisoantipyrin u. HCl-Salz (Michaelis) 1048.
Nitrosoisobutyrdiacetonamin (Kohn, Wenzel) 456.
Nitrosomethylanilin (Schmidt) 1676.
Nitrosomethylanthranilsäure, Methylester (Schmidt) 1676.
Nitrosomethylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Nitrosooxyphenylindol u. Derivv. (Angeli, Angelico) 732.
Nitrosooxytriazolessigsäure, Amid, NH_4-Salz (Curtius, Welde) 1263.
Nitrosophenylindol (Angeli, Angelico) 732.
Nitrosopinen (Leach) 1041. — Redukt. (Tilden, Shepheard) 252.
Nitrosopyrazole, Kondensation (Sachs, Alsleben) 967.
Nitrosotrimethyltrimethylenimin (Kohn) 1334.
Nitrosoverbindungen, aliphatische (Wieland) 1665.
Nitrosovinyldiacetonamin (Kohn, Wenzel) 456.
Nitrosylbromid als Ursache der Waldenschen Umkehrung (E. Fischer) 877.
Nitrothiophen (Francis) 105.
Nitrotoluol, Bldg. mittels Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1026. 1246. — Modifikationen (Ostromisslensky) 334; (Knoevenagel) 801. — Oxydation mit Braunstein und H_2SO_4 (Badische) 383*. — Quecksilber- und Diquecksilberverb. (Reissert) 1294*. — Redukt. und Chlorierung (Blanksma) 464. — Unterkühlung (Young, Burke) 1788.
Nitrotoluolsulfosäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Einw. von Alkalien (Green, Crosland) 257. — Einw. v. alkal. Zinnoxydullsg. (Goldschmidt, Eckardt) 30.
Nitrotribromanilin, Acetylverb. (Körner, Contardi) 542.
Nitrotribrombenzol (Körner, Contardi) 542.
Nitrotribromkresol (Zincke) 805.
Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäure u. Methylester (Pollak, Goldstein) 1118.
Nitrotrimethylpyrogallol, Trimethyläther (Pollak, Goldstein) 1118.
Nitroveratrinsäure (v. Kostanecki, Lampe) 260.
Nitroveratrol (Francis) 105.
Nitroverbindungen, aromatische, Reduktion mittels Na- u. NH_4-Sulfiden (Brand) 404. — Darst. mittels $AgNO_2$ (Wegscheider, Frankl) 1674. — Einw. v. alkal. Zinnoxydullsgg. (Goldschmidt, Eckardt) 30. — Einw. von Na-Hydrosulfit (Grandmougin) 46; (Seyewetz, Bloch) 1792. — elektrolyt. Redukt. in HCl mit Sn-Elektroden (Tafel) 17.
Nitrozimtaldehyd (Möhlau, Adam) 107.
Njari-Öl, siehe: *Njavebutter*.
Njave-Butter (Wedemeyer) 654.
Nomogramme f. Weinanalyse (Ernst Fischer) 767.
Nonaoxytrixanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 550.
Nonylaldehyd (Harries, Türk) 24.

Nonylen (Van Gysegem) 530.
Norcamphan, Nomenklatur (Kondakow) 165.
Nordicycloeksantalan (Semmler, Bode) 1829.
Norisocamphan (Kondakow) 165.
Normallösungen, Einstellung (Wagner, Rinck, Schultze) 189. — s. auch: *Titrationsflüssigkeiten.*
Nortricycloeksantalan (Semmler, Bode) 1829.
Nostoc, N-Bindung (Heinze) 744.
Novain (Kutscher) 153. 403.
Novargan 580; (Zernik) 1066.
Novaspirin 580; (Ruhemann) 1067.
Novocain (Zernik) 1065. — Wrkg. auf Nervenstämme (Läwen) 182.
Nucleinsäuren, aus Thymus in Heringsmilch (Steudel) 124. — der Spermatozoen des Maifisches (Levene, Mandel) 354. — Oxydation (Steudel) 828. — Spaltung durch Fermente v. Cortinellus (Kikköji) 1340. — s. auch: *Thymusnucleinsäuren etc.*
Nucleinstoffwechsel (Schittenhelm) 979. — Fermente (Schittenhelm, Schmid) 358.
Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 647.
Nux vomica, Best. des Strychnins (Webster, Gordin 1079.

Oberflächenspannung, in der krit. Gegend der Lsgg. (Antonow) 1284. — Messung in freier Luft (Renard, Guye) 1478. — Messung nach kleinen Blasen (Žlobicki) 1375. — u. osmot. Druck (Battelli, Stefanini) 1299. — von wss. Lsgg. (Zemplén) 1234.
Obergärung und Hefeauftrieb (Schönfeld) 1506.
Obst, gedörrtes (Stecher) 421.
Obstsäfte, Best. v. organ. Säuren (Jörgensen) 1224.
Obstwein, Nachweis von Weinsäure (Sullivan, Crampton) 374.
Obtusatsäure (Zopf) 1425.
Octadekapeptid (E. Fischer) 1785.
Octan (Clarke) 624. — aus Steinkohlenölen (Ahrens) 1100. — Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Octandionmethylsäure, Ester (Blaise, Maire) 1488.
Octanon (Schlotterbeck) 797.
Octobromanthrazin (Scholl) 1134.
Octobromchinomethoxyoxymonoxyd (Jackson, Mc Laurin) 808.
Octobromchinomethoxyoxytrioxyd (Jackson, Mc Laurin) 808.
Octobromhexaoxydixanthylbenzoltetracarbonsäure (Silberrad) 550; (Green) 1121.
Octochlorpenten (Henle) 959.
Octohydroanthracen (Godchot) 1422.
Octohydrometanicotin (Maass, Hildebrandt) 52.
Octohydronicotin (Maass, Hildebrandt) 51.
Octomethyltetraaminotetraphenyläthylen (Willstätter, Goldmann) 46.
Octylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Octylamin (Ahrens) 1101.
Octylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Öle, elektr. Best. der spezif. Wärme (Aufhäuser) 1070. — fette (Bornemann) 1815. — Rk. mit Chloral (Covelli) 1461. — Molekulargewichtsbest. (Normann) 1207. — pflanzliche, Zerfall von Chloroform u. Jodoform (Popow) 848. — Selbstentzündlichkeit (Gill) 1284. — Unterscheid. von Cocosfett (Hanuš) 845. — Vergasung (Spiegel) 849. — siehe auch: *Ätherische Öle u. Fette.*
Ölkuchen, N-freie Extraktstoffe (Christensen) 1284.
Ölsäure, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Ausfällung des Cu aus dem Cu-Salz in Amylnitrat (Sammis) 208. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — fl. Krystalle des NH_4-Salzes (Wallerant) 24. — Konstit. (Harries) 24. — Methylester (Haller, Youssoufian) 421. — Santalolester (Chem. Fabr. v. Heyden) 1469*.
Ölsäurealdehyd (Schimmel & Co.) 1418.
Ölsäureozonide (Harries, Türk) 24.
Önanth . . ., siehe auch: *Hept* . . .
Önanthaldehyd, siehe: *Heptanal.*
Önanthol, Einw. v. Diazomethan (Schlotterbeck) 797.
Önanthylidenbisoxalessigsäure, Ester und dessen Derivate (Gault) 1058.
Önanthylidenessigsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Önanthylsäure (Van Gysegem) 530.
Önocyanin, Extraktion (Cari-Mantrand) 185.
Ofen, elektrischer (Hutton, Petavel) 1814.
Okt . . ., siehe: *Oct* . . .
Oleinsäure, siehe: *Ölsäure.*
Oleodistearin (Grün, Schacht) 1777.
Oleomargarine, Nachweis in Butter (Robin) 671.
Olivenöl, Molekulargew. (Normann) 1207. — Nachweis von Arachisöl (Blarez) 767.
Olivin, kryst. (Guertler) 1518*.
Omorol (Zernik) 1066.
Opal (Coblentz) 604.
Opalescenz in der Nähe des krit. Punktes (Travers, Usher) 4; (Young) 5.
Ophiotoxin (Faust) 830.
Opium, Best. des Morphins (Picard) 188; (Farr, Wright) 1080; (Dott) 1359. — Einfl. auf Magen- und Pankreassaftsekretion (af Klercker) 1060. — Gewinnung (Thoms) 1057. — gummihalt. (Thaysen) 58. — Toxine (Weichardt, Stadlinger) 1339.
Opoponaxöl (Haensel) 1332.

Opsonin, Rk. mit der roten Blutzelle (Barratt) 1341.
Optische Drehung, Sensibilisation, Übereinanderlagerung, siehe: *Drehung, Sensibilisation, Übereinanderlagerung.*
Orange II, Farbe und Ionisation (Vignon) 942.
Orcacetophenon u. Dimethyläther (Ludwinowsky, Tambor) 266. 267.
Orcindimethyläther (Ludwinowsky, Tambor) 267.
Organe, überlebende (Wiechowski) 1275.
Organische Fermente, siehe: *Fermente.*
Organische Lösungs- u. Ionisierungsmittel, siehe: *Lösungs- und Ionisierungsmittel.*
Organomagnesiumverbindungen, Ätherkomplexe, Isomerie (Tschelinzew) 948; Zers. durch Wasser (Tschelinzew) 331. — Amin- u. Ätherverbb. (Grignard) 1781. — Bildungsbedingungen (Reychler) 455. — Diätherderivate (Tschelinzew) 704. — Einw. auf Acetylenaldehyde u. -ketone (Brachin) 561; auf Asparaginsäureester (Paal, Weidenkaff) 333; auf Azide (Dimroth) 90; auf Chlorhydrine (Grignard) 1033; auf cyclische Ketone (Kohler) 1588; auf Epichlorhydrin (Riedel) 1607*; auf Indolenine (Plancher, Ravenna) 111; auf Methylzimtsäure (Kohler) 559. — individuelle, Bildungswärme (Tschelinzew) 331. — Verbb. mit Pyridin- u. Chinolinbasen (Oddo) 1548.
Origanol (Semmler) 567. 964.
Origanumöl (Schimmel & Co.) 1413.
Orsatapparat, siehe: *Gasanalyse.*
Orseilleflechten (Goris, Ronceray) 111.
Orthit (Bettendorff) 1285.
Orthoklas aus Dolomit (Linck) 986. — V. in Corsika (Deprat) 60.
Orthosalpetersäure, Verh. bei Nitrierung der Cellulose (Ssaposhnikow) 947.
Orthotrithioameisensäure u. Äthyl- u. Phenylester (Holmberg) 1781.
Osmium, Best. u. kolloid. (Paal, Amberger) 1395.
Osmiumsäure, Best. des Os (Paal, Amberger) 1396.
Osmose u. Perkolation (Merk) 524. — Ursprung (Armstrong) 3.
Osmotischer Druck, s.: *Druck.*
Osteomalacie, Einfluß d. Phosphortherapie (Hotz) 55.
Ovalbumin, Einw. v. HNO_2 (Skraup, Kaas) 1508; von S (de Rey-Pailhade) 178. — Hydrolyse (Hugounenq, Morel) 1055. — Spaltg. im Magendarmkanal (Abderhalden, Baumann etc.) 1549. — Verdauung durch Papain (Jonescu) 360.
Ovogal (Zernik) 1066.
Oxäthylnaphtylendiamin (Fischer) 1052.
Oxäthylpiperidin, Amino- u. Dimethylaminobenzoylverbb. (Farbwerke) 1365*.
Oxalaldehyd, s.: *Glyoxal.*
Oxalendiamidoxim, komplexe Verbb. (Tschugajew, Surenjanz) 709.
Oxalessigsäure, Ester, Kondens. mit Cyanessigester bei Ggw. v. Piperidin (Schmitt) 461. — Ester, Kondens. mit cyclischen Aldehyden (Gault) 739.
Oxalsäure, Bldg. aus Zucker bei Ggw. v. Vd_2O_5 (Naumann, Moeser etc.) 1025. — Ca-Salz, V. in Radix Columbo (Tunmann) 643. — cyclisches Hydrazid (Bülow, Lobeck) 945. — Darst. aus Zucker u. HNO_3 mit V_2O_5 (Naumann, Moeser) 1606*. — Einw. von Holzkohle (Lemoine) 1246. — Ester, Kondens. mit Dimethylketol (Diels, Stern) 1731. — Mesohydrie (Oddo) 623. — NH_4-Salz (Ciamician, Silber) 91. — Oxydation im Organismus (Dakin) 1804. — Salze der Yttriumgruppe (James) 1705. — Wrkg. auf Hefe (Lebedew) 1445. — Zr-Salze (Rosenheim, Frank) 1020.
Oxalylaminoessigsäure, s.: *Oxaminessigsäure.*
Oxaminessigsäure (Krämer) 462.
Oxaminsäure u. Ester (de Mouilpied, Rule) 1206.
Oxanilhydroxamsäure u. Derivv., Bldg. aus Phenylisonitrosotriazolon (Dimroth, Taub) 112.
Oxanthranol, Darst. (Grandmougin) 46.
Oxaphorglucuronsäure (Magnus-Levy) 552.
Oxazinfarbstoffe, Einw. von verd. SS. (Thorpe) 1337.
Oxime, Beckmannsche Umlagerung (Diels, Stern) 1732; aromat. (Montagne) 474. — Einw. v. Licht (Ciusa) 548.
Oximinoäthenylamidoxim u. Acetylverbb. (Steinkopf, Bohrmann) 1733.
Oxoniumverbindungen, Isomerie (Tschelinzew) 948.
Oxy..., s. auch: *Hydroxy*...
Oxyacetophenon, Benzoat, feste Phasen (Vorländer) 1776.
Oxyäthoxydimethylhexahydrobenzol u. Deriv. (Crossley, Renouf) 1039.
Oxyäthyl..., s. auch: *Oxäthyl*...
Oxyäthylcinchoninsäure, Chlorid u. Ester (H. Meyer) 1265.
Oxyamidine, anomale Metallsalze (Ley, Krafft) 884.
Oxyaminosäuren (E. Fischer, Blumenthal) 713.
Oxyazine, fl. Krystalle (Vorländer) 340.
Oxyazobenzol, Acetat (Hantzsch, Glower) 227. — Benzoyl- u. Acetylverb. (Willstätter, Veraguth) 1499. — Verbrennungswärme (Lemoult) 76. — Benzyläther (Hantzsch, Glower) 227.

Oxyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 597*; (Farbenfabr.) 1368*; (Farbwerke) 1718*; (Anilinfabr. Geigy) 1718*. — beizenfärbende (Ges. f. chem. Industrie) 1714*.
Oxyazoverbindungen, Bldg. aus Chinonphenylhydrazonen (Willstätter, Veraguth) 1498. — fl. Krystalle (Vorländer) 340. — Konstitution (Tuck) 1404.
Oxybenzalaminoisoantipyrin (Michaelis) 1051.
Oxybenzaldehyd, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — s. auch: *Salicylaldehyd.*
Oxybenzalmethylphenylaminopyrazolon (Michaelis) 1050.
Oxybenzaloxyacetophenondibenzoat (Vorländer) 1776.
Oxybenzalphenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Oxybenzhydrol (König, v. Kostanecki) 264.
Oxybenzoesäure, Acetylverb. aus Hordenin (Léger) 483. — Einw. von alkoh. HCl (Kailan) 1323. — Ester, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1573. — Reduktion (Perkin, Tattersall) 566. — s. auch: *Salicylsäure.*
Oxybenzophenon, Reduktion (König, v. Kostanecki) 264.
Oxybenzoylanthranilsäure (H. Meyer) 1495.
Oxybenzylanilin (Bischoff, Fröhlich) 154.
Oxybenzylanisidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Oxybenzylphenetidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Oxybenzyltoluidin (Bischoff, Fröhlich) 155.
Oxycarbanil (Marquis) 638.
Oxycellulose, Acetylierung (v. Hardt-Stremayr) 1571. — Reduktionsvermögen (Schwalbe) 1490.
Oxychinazolincarbonsäure, siehe: *Ketodihydrochinazolincarbonsäure.*
Oxychindolin u. Derivate (Fichter, Boehringer) 119.
Oxychinolincarbonsäure u. Methylester (H. Meyer) 1266.
Oxychinone, Nachweis (Brissemoret, Combes) 994.
Oxychlorindazylbenzoesäurelactone (Freundler) 1574.
Oxychlorpropionacetal u. Benzoylverb. (Wohl, Schweitzer) 582.
Oxycholestenon u. Äthyläther (Windaus) 627.
Oxycholesterin u. Äthyläther (Lifschütz) 627.
Oxycinchoninsäure (H. Meyer) 1266.
Oxycinensäure, Lacton (Rupe, Lotz) 254.
Oxycitraconsäure (Johnsen) 1587.
Oxycyanstilbencarbonsäure (Gyr) 1258.
Oxydase, Alkohol oxydierende (Rothenbach, Hoffmann) 745. — des Blutes (Ewald) 649. — Einw. auf Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 1439.
Oxydation, Beschleunigung durch Kohle (Freundlich) 442. — elektrolyt., bei Ggw. von Fe-Ionen (Levi, Ageno) 212. 526.
Oxydationsschwarz (Böttiger, Petzold) 1000.
Oxyde, Anw. zur katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721. — Einw. v. Al (Vigouroux) 792. — kolloidale enthaltende Präparate (Kalle & Co.) 856*. — v. Schwermetallen, kolloidale enthalt. Gemische (Kalle) 857*.
Oxydesoxybenzoin (Glassner) 1749.
Oxydiacetylmethylbenzol (Kötz, Zörnig) 229.
Oxydihydrofencholensäure (Semmler, Bartelt) 109; (Semmler) 723.
Oxydimethoxybenzophenon (Ullmann, Denzler) 347.
Oxydimethoxychalkon (Courant, v. Kostanecki) 265.
Oxydimethylhexahydrobenzol (Crossley, Renouf) 1088.
Oxydimorphin, Einw. v. Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168.
Oxydiphenylbutyrophenon (Kohler) 560.
Oxydiphenyloxaminsäure (Gelmo) 473.
Oxyfluoride, Isomorphie bei Doppelverbb. zweiwert. Metalle (Goßner) 2.
Oxyfuralacetophenone (Courant, v. Kostanecki) 264.
Oxyguanidin u. Dibenzoylverb. (Wieland, Bauer) 1683.
Oxyhämoglobin aus Hundeblut (Abderhalden, Baumann) 1542. — aus Pferdeblut (Kirbach) 411.
Oxyheptyllactid (Bagard) 1782.
Oxyheptylsäure u. Derivate (Bagard) 1782.
Oxyhexahydrobenzoesäure u. Ester (Darzens) 1181.
Oxyindazol, Derivate, Bldg. aus o-substit. Azosäuren (Freundler) 469. 1574.
Oxyisobuttersäure (Ciamician, Silber) 91.
Oxyisopropylhexylsäure u. Lacton (Tutin) 1256.
Oxyisorosindon (O. Fischer, Arntz) 121. — u. HCl-Salz (Kehrmann, Prager) 1486.
Oxyketone, aromatische, Hydrazone (Torrey, Kipper) 959. — Leukoverbb. (König, v. Kostanecki) 268.
Oxymethoxybenzophenon, siehe auch: *Benzoresorcinmethyläther.*
Oxymethoxynaphthacenchinon (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Oxymethoxynaphthoylbenzoesäure (Bentley, Friedl etc.) 1420.
Oxymethoxyphenacyllävulinsäure (Courant, v. Kostanecki) 265.
Oxymethylcinchoninsäure, Chlorid u. Ester (H. Meyer) 1265.
Oxymethylenharnsäure, s.: *Formaldehydharnsäure.*
Oxymethylenphthalid (Gabriel) 554.

Oxymethylflavon (Ludwinowsky, Tambor) 266.
Oxymethylphenyloxynaphthimidazolsulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Oxynaphthacenchinon, Einfl. von Substituenten (Bentley, Friedl etc.) 1419.
Oxynaphthaldehyd (Betti, Mundici) 965.
Oxynaphthimidazolsulfosäure, Derivate (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Oxynaphthoalkohol (Betti, Mundici) 966.
Oxynaphthochinonacetophenylimid (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinonbenzoylcyanmethid (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinoncarboxycyanmethid, Harnstoff (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinoncyancarboxymethylmethid (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Oxynaphthochinoncyanmethidcarbonsäure (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinondicarboxyäthyl- u. -methylmethid (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Oxynaphthochinondinitrophenylmethid u. Derivate (Sachs, Berthold etc.) 1131.
Oxynaphthochinonnitromethid (Sachs, Berthold etc.) 1131.
Oxynaphthochinonoxynaphthylimid (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Oxynaphthochinonphenylbenzoylmethid (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinonphenylcyanmethid, Semicarbazon (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Oxynaphthochinontrinitrophenylmethid (Sachs, Berthold etc.) 1131.
Oxynaphthoesäure, Einw. v. Diazoverbb. (Grandmougin) 46.
Oxynaphthotriazinsulfosäure, Aminoarylderivate (Cassella & Co.) 436*.
Oxynicotinsäure (H. Meyer) 1267.
Oxynitrile (Gauthier) 400.
Oxypentamethoxybenzophenon und Oxim (Perkin, Weizmann) 408.
Oxyphenyläthylalkohol u. Dibenzoat (Ehrlich) 1346.
Oxyphenyläthylamin (Gautier) 547.
Oxyphenyläthyldimethylamin (Léger) 483.
Oxyphenylaziminobenzoloxyd und Acetylverb. (Grandmougin) 158.
Oxyphenyldimethyläthylamin, siehe: *Hordenin.*
Oxyphenylindol und Derivate (Angeli, Angelico) 782.
Oxyphenylmethoxynaphthylketon (Ullmann, Denzler) 347.
Oxyphenyloxynaphthimidazolsulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Oxyphenylphentriazol und Acetylverb. (Grandmougin) 158.
Oxyphenylthioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Oxyphthalsäure und Derivate (Bentley, Weizmann) 1120; (Bentley, Robinson etc.) 1120.
Oxypiperidon (Leuchs, Splettstösser) 535.
Oxypyrrole (Angeli, Marchetti) 1499.
Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid (E. Fischer) 799.
Oxyrosindon, Bldg. aus Isorosindon (O. Fischer, Arntz) 122.
Oxysäuren, Benzal- u. Toluylalderivate (Van Ekenstein, Blanksma) 714. — Einw. v. alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 25. — Ester, Verseifungsgeschwind. (Goldschmidt, Scholz) 876. — Gerbwert der Prodd. mit Formaldehyd (Nierenstein) 382.
Oxysantogenensäure (Klein) 1135.
Oxytannoncarbonsäuren, Gerbvermögen (Nierenstein) 382.
Oxyterephthalsäure, Dimethylester (Perkin, Tattersall) 1408.
Oxytetramethoxybenzophenon u. Benzoylverb. (Perkin, Robinson) 817.
Oxythionaphthen u. Methyläther (Friedländer) 1586.
Oxythionaphthencarbonsäure und Methylester (Friedländer) 1586.
Oxytoluylsäure, Bromderivate u. Pseudobromid (Zincke) 810.
Oxytriazol (Dimroth, Aickelin) 349.
Oxytriazolcarbonsäure u. Methylester (Dimroth, Aickelin) 349.
Oxytriazole, Desmotropie (Dimroth, Aickelin) 349.
Oxytriazolessigsäure, Amid, NH_4-Salz (Curtius, Welde) 1263.
Oxyuracil, Affinitätskonstante (Wood) 539.
Oxyxanthon (Ullmann, Panchaud) 173; (Ullmann, Denzler) 347.
Ozeanische Salzablagerungen, siehe: *Salzablagerungen.*
Ozet-Bäder 580.
Ozokerit, Best. v. Paraffin (Marcusson, Schlüter) 1856.
Ozon, App., Siemensscher zur Darst. (Ewell) 890. — Bldg. bei elektr. Entlad. in verd. O u. H (Kirkby) 1307. — Bldg. durch stille Entladung (Pohl) 930. — Darst. (Harries) 6. — Einw. auf Casein, Eiweißspaltprodd. u. Zuckerarten (Harries, Langheld) 1544. 1545. — elektrolyt. Darst. (Fischer, Massenez) 607. 865. — hochprozentiges (Ladenburg, Lehmann) 211. — thermische Bldg. (F. Fischer) 445. — thermische Bildungsbeziehung zu NO u. H_2O_2 (Fischer, Marx) 85. 689. 1170.

Päonol, Einw. v. Furol (Courant, v. Kostanecki) 265. — Phenylhydrazon (Henle) 960.
Palaquium Treubi, Guttapercha (Jungfleisch, Leroux) 1795.

Palladibromid, komplexe Verbb. mit Salzen arom. Basen (Gutbier, Woernle) 224.
Palladichlorid, komplexe Verbb. mit Salzen arom. Basen (Gutbier, Woernle) 224.
Palladium, Ausdehnung (Scheel) 1480. — Best. mit Acetylen (Erdmann, Makowka) 1075. — Durchlässigkeit für H (Lessing) 982. — Legierungen mit Ag u. Au (Ruer) 150; mit Cu (Ruer) 87; mit Pb (Ruer) 941. — Schmelzp. (Holborn, Valentiner) 84. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Palladiumhydroxammine (Zeisel, Nowack) 1177.
Palladobromid, komplexe Verbb. mit Salzen arom. Basen (Gutbier, Woernle) 224.
Palladochlorid, komplexe Verbb. mit Salzen arom. Basen (Gutbier, Woernle) 224. — Rk. mit HgJ_2 (Orlow) 424.
Palmitinsäure, Ausfällung des Cu aus d. Cu-Salz durch Pb (Sammis) 208. — Hydrolyse des Na-Salzes (Holde, Schwarz) 799; (Cohn) 1401. — Methylester (Bull) 54; (Haller, Youssoufian) 421; (Fanto, Stritar) 1488. — Trennung von Stearinsäure (Charitschkow) 1788.
Pankreas, V. v. Erepsin (Vernon) 649.
Pankreasexstirpation u. Diabetes bei Selachiern (Diamare) 859.
Pankreasfermente (Vernon) 649; (Mays) 1142. 1148.
Pankreassaft, Aktivierung durch Ca-Salze (Delezenne) 979. 1059. — des Menschen (Wohlgemuth) 575. — Einw. auf Polypeptide (E. Fischer, Abderhalden) 1584. — hydrolyt. Wrkg. auf Ester bei Ggw. v. Galle (Loevenhart, Souder) 1848.
Papain, Wrkg. auf Eiweiß (Jonescu) 860.
Papaverin, Rkk. (Reichard) 1812.
Papier, Best. v. Harz (Beadle) 1158; von Terpentinharz u. Abietinsäure (Rebs) 997. — Flecken (Dalén) 912.
Papierfabrikation, Abwasser (Vogel) 1761.
Paprika (Stillwell) 130. — Asche (Windisch) 1593. — Verfälschung (v. Czadek) 288. — siehe auch: *Pfeffer, spanischer.*
Paraacetaldehyd, Chlorierung (Freundler) 152. 1568. — Einw. v. Br (Freundler, Ledru) 1180; (Franke) 1400.
Parabansäure, Affinitätskraft (Wood) 589.
Parabrompropionaldehyd (Franke) 1400.
Paracasein, Aussalzbarkeit durch NaCl (Schmidt-Nielsen) 1548. — B. aus Casein (Schmidt-Nielsen) 1547.
Paraffin, Best. in Ozokerit u. Ceresin (Marcusson, Schlüter) 1856; im Unverseifbaren v. tier. Fetten (Lewkowitsch) 996. — dielektr. Stabilität (Malclès) 786. — Molekulargew. (Normann) 1208. — u. Mischungen mit hochschmelz. Stoffen (Spiegel) 480; (Graefe) 480.
Paraffine, siehe: *Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe.*
Paraformaldehyd (M. Goldschmidt) 1648*.
Parafuchsin, Bldg. (Silbermann, Ostrogovich) 1197. — Leukoverbb. (Schmidlin) 845.
Paraglyoxal (Harries, Temme) 629.
Paraldehyd, siehe: *Paraacetaldehyd.*
Pararosanilincarbthiol (Lambrecht) 726.
Pararosanilindisulfon (Schmidlin) 845.
Pararosanilindisulfontrisulfosäure (Schmidlin) 845.
Paratacamit (Smith) 1145.
Paraxanthin, Affinitätskraft (Wood) 541.
Paraxin, siehe: *Dimethyldimethylaminoxanthin.*
Pareirawurzel, Alkaloide (Scholz) 854.
Parenol 580.
Parthenogenese, Förderung durch $NiCl_2$ (Delage) 359.
Passifloren, V. einer HCN-Verb. (Guignard) 1056.
Pastinaköl (Haensel) 1382.
Patina aus Markasit (Kalkowsky) 499.
Pech, Best. v. Terpentinharz u. Abietinsäure (Rebs) 997.
Pechblende aus Deutsch-Ostafrika (Marckwald) 369. — siehe auch: *Uranpechers.*
Pediokokken, schleim- u. nichtschleimbild. im Bier (Schönfeld) 1592.
Penicillium glaucum u. brevicaule, Einfl. auf die Ausnützung unl. Phosphate im Boden (Sante de Grazia, Cerza) 1214.
Pentabromchinonanil, siehe: *Tribromphenylaminodibrombenzochinon.*
Pentachlordiketotetrahydrobenzol (Jackson, Mac Laurin) 716.
Pentadilacton (Fittig) 1618.
Pentaerythrose (Mc Leod) 706.
Pentamethoxyäthyldiphenylmethan (v. Kostanecki, Lampe) 967.
Pentamethoxybenzhydrol u. Methyläther (v. Kostanecki, Lampe) 260. 262.
Pentamethoxybenzophenon (v. Kostanecki, Lampe) 260. — u. Bromverb. (Perkin, Robinson) 817. — und Oxim (Perkin, Weizmann) 408.
Pentamethoxydiphenylmethan, siehe: *Veratrylphloroglucintrimethyläther.*
Pentamethyläthanol (Henry) 1108.
Pentamethylendiamin, Sulfid u. Carbaminat (Peters) 1314.
Pentamethylendiaminaminobenzoesäure (Scholtz, Wassermann) 1128.
Pentamethylendipseudocumidin (Scholtz, Wassermann) 1128.
Pentamethylenditoluidin (Scholtz, Wassermann) 1128.
Pentamethylmaclurin, siehe: *Pentamethoxybenzophenon.*
Pentan, Schmelzp. (Guttmann) 1664.

Pentandiol, Diacetylverb. u. Phenylurethan (Franke, Kohn) 628.
Pentanitrotetraoxyanthrazin (Scholl) 1184.
Pentanol (Padoa, Ponti) 570.
Pentantricarbonsäure, Ester (Kay, Perkin) 843. — Methylester u. Anhydrid (Kötz) 251.
Pentaoxylactonsäure (Fittig) 1618.
Pentaphenyläthan (Tschitschibabin) 724.
Pentathiotetraglykolamid (Ulpiani, Chieffi) 86.
Pentathiotetraphenylacetamid (Ulpiani, Chieffi) 86.
Pentathiotetrapropionamid (Ulpiani, Chieffi) 86.
Pentenylolbenzol (Klages) 1748.
Pentosen, Best. neben Methylpentosen (Jolles) 764. — Farbenkk. (Bial) 1078. — Nachweis im Harn (Jolles) 877; (Sachs) 877.
Pepsin, Nachweis durch d. Biuretrk. (Cowie, Dickson) 1226. — Übergang in Soda (Jacoby) 858. — Wrkg. auf Prodd. pept. Verdauung v. Eiweiß (Lawrow) 1148.
Peptolyse (Berg, Gies) 1771.
Peptone, des Blutalbumins, durch Jodquecksilberkalium fällbare; Phenylisocyanatverbb. (Raper) 488. — Einw. v. Lab (Lukomnik) 1277. — siehe auch: *Eiweiß etc.*
Per ..., siehe auch: *Über* ...
Perarsensäure, Na-Salz (Alvarez) 86.
Perezon (Brissemoret, Combes) 994.
Pergamentpapier, Einw. v. Alkali auf $MgCl_2$-halt. (Bartsch) 1468.
Pergamyn (Hofmann) 1763.
Periklas (Sommerfeldt) 1847.
Periodisches System, siehe: *Elemente.*
Periplocin (Feigl) 578.
Perkolation u. Osmose (Merk) 524.
Permanganatzahl (Matthes, Rammstedt) 309.
Peroxydase des Blutes (Ewald) 649; (Kastle, Amoss) 905. — Verh. gegen Jod (Bach) 573. 1442.
Peroxyde, Best. mit Alkalihypojodit (Rupp, Mielck) 1852. — elektrolyt. Potential (Mazzucchelli, Barbero) 1810.
Perphosphorsäure, Na-Salz (Alvarez) 86.
Perphosphorwolframsäure, Na-Salz (Alvarez) 86.
Persalpetersäure, K-Salz (Alvarez) 86.
Perschwefelsäure, Salze, Zers. (Levi, Migliorini) 322.
Persulfate, siehe: *Perschwefelsäure.*
Perwolframsäure, Na-Salz (Alvarez) 86.
Petrographie, chem. (Sommerfeldt) 752.
Petroläther, spezif. Wärme bei tief. Temp. (Battelli) 1481.
Petroleum, anorgan. N (Charitschkow) 1218. — Festmachen (Stiepel) 78*. — geeichtes für die Best. der Dichte von Alkoholen (Crismer) 1068. — Gehalt an Cholesterin (Rakusin) 828. — Geruchsverbess. der Destillate (Dehnst) 1472*. — in Ohio (Bownocker) 660. — künstl. (Charitschkow) 294. — opt. Aktivität u. Entsteh. (Walden) 582. — undurchlässiges für den polarisierten Strahl (Rakusin) 841.
Petroleumkoks, Heizwert (Langbein) 517.
Pfeffer, Gehalt an Cellulose, Lignin und Cutin (Fincke) 1141. — spanischer (Stillwell) 130. — Verfälschung (v. Czadek) 288; (Surie) 1806. — s. auch: *Paprika.*
Pfeilgift am Orinoko (Labesse) 125.
Pflanzen, anaerobe Atmung (Stoklasa, Ernest etc.) 1750. — Ausnutzung unl. Phosphate des Bodens u. Mikroorganismen (Sante de Grazia, Cerza) 1214. 1451; (Sante de Grazia, Camiola) 1451. — Best. organ. SS. (Jörgensen) 1224. — Bldg. der Riechstoffe (Roure-Bertrand fils) 903; des äth. Öles (Charabot, Laloue) 905; v. HCN (Dunstan, Henry) 1056; u. Verteilung der äth. Öle (Charabot, Laloue) 1803. — glykolyt. Fermente (Stoklasa) 828. 1141; (Stoklasa, Ernest etc.) 1141. — grüne, V. v. Formaldehyd (Kimpflin) 977. — H-Ausscheidung bei d. Atmung (Kostytschew) 288. — künstliche (Bonnier) 685; (Charrin, Goupil) 685; (Cerbelaud, Morand) 685. — Leben der chlorophyllhaltigen (Willstätter) 275. — Nachweis v. Formaldehyd (Pollacci) 1272; v. Oxychinonen (Brissemoret, Combes) 994. — Reservestoffe (Vandevelde) 743. — Rolle d. Phosphorsäure bei d. Ernährung (Balicka-Iwanowska) 1700. — Verteilung der Terpene (Perotti) 1841; v. HCN (Greshoff) 125. 572. 573. — siehe auch: *Keimpflanzen, Samenpflanzen.*
Pflanzenasche, Best. von F (Leiningen-Westerburg) 505.
Pflanzenenzyme siehe: *Fermente.*
Pflanzensäfte aus Wurzeln (André) 356; aus Topinambur, Phytolacca de candra u. Mohrrübe (André) 979.
Pflanzliche Zellenmembran, siehe: *Zellenmembran.*
Pharmakopöe, Reinheitsreaktionen (Schoorl) 757.
Pharmazeutische Chemie (Flury) 1806. — Präparate, jodidhaltige, Wertbest. (Rupp, Kost) 1284. — Spezialitäten 580. 1449; (Rabow) 1064.
Pharmokognosie, siehe: *Warenkunde.*
Phasen, feste, siehe: *Feste Phasen.*
Phasenregel u. Photochemie (Bancroft) 863.
Phaseolunatin (Dunstan, Henry) 1056.
Phaseolus lunatus, Best. v. HCN in den Samen (Kohn-Abrest) 69.
Phellanthren, synthet. u. natürl. (Kon-

dakow, Schindelmeiser) 1124. — in Elemi (Clover) 1794.
Phen..., s. auch: *Aryl*... *u. Benz*...
Phenacetin, Best. (Turner, Vanderkleed) 1641. — Verbrennungswärme (Lemoult) 838.
Phenanthren, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Formel (Obermiller) 951. — Halogenderivv. (Schmidt, Schall) 166.
Phenanthrenchinon, Azoxinderivv.; Einw. v. Aminokresol etc. (Kehrmann, Winkelmann) 897.
Phendioldimethylsäure u. Ester (Praxmarer) 812.
Phenetidin, Acetylverb., Oxim (Wieland) 1680. — Einw. v. Acet- u. Diacetbernsteinsäureester (Rossi) 1044. — Formylverb. (Wedekind, Fröhlich) 1251. — Phenolat, Oxalylverb. (Bischoff, Fröhlich) 155. — Trichloracetylverb. (Spiegel) 1569.
Phenetol, Einw. v. PBr_5 (Autenrieth, Mühlinghaus) 241. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478.
Phengitbiotit (Dalmer) 752.
Phenol (Bischoff, Fröhlich) 154. — Assoziation (Hewitt, Winmill) 1573. — Einw. v. CO_2 (Brunner) 1405. — Harz mit Formaldehyd (H. Mayer) 314. — katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721. — krit. Lösungstemp. mit W. (Timmermans) 1008. — Mischbarkeit der alkal. Lsgg. mit wasserunl. Verbb. (Scheuble) 1033. — Na-Verb., Einw. auf Bromfettsäureester (Bischoff) 92; Hydrolyse (Naumann, Müller etc.) 1117. — Oxydat. zu Mesoweinsäure (Kempf) 32. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Verb. mit Toluidin u. Naphthylamin, Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1236. — wasserlösliches (Friedländer) 1650*.
Phenoläther, Einw. v. PBr_5 u. PCl_5 (Autenrieth, Mühlinghaus) 241; (Henry) 546. 1407.
Phenole, Assoziation von flüss. (Hewitt, Winmill) 1573. — Bldg. bei Darst. v. Schwefelfarbstoffen (Wichelhaus) 680. — Einw. von Acethydroxamsäurechlorid (Wieland) 1680; von Br u. Cl; Substitutionsprodd. Pseudobromide u. -chloride (Zincke) 804; von J in Boraxlsg. (Orlow) 1194. — Gerbwert der Prodd. mit Formaldehyd (Nierenstein) 382. — Kernmethylierung durch CH_3J u. KOH (Wegscheider, Frankl) 1674. — Kuppelung mit Diazoverbb. in saurer h. Lsg. (H. Meyer) 1494. — Mischbarkeit von alkal. Lsgg. mit wasserunl. organ. Verbb. (Scheuble) 1032. — Phenylierung (Ullmann, Sponagel) 158. — wasserunl. (Torrey, Kipper) 959.
Phenolglucuronsäure (Salkowski, Neuberg) 551.
Phenolphentriazol, siehe: *Oxyphenylphentriazol.*
Phenolphthalein (Schoorl) 300. — Anilid (Meyer, Lange) 1418. — Dissoziation u. Farbumschlag (Salm) 502. — Einw. von konz. Alkalien (Margosches) 1128. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Nachw. im Urin (Grübler) 137. — Oxim, Redukt. (Meyer, Glikin) 1417. — Verh. zu Wasser (Schoorl) 503.
Phenolsulfosäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1789.
Phenonaphthoxazone (Thorpe) 1387.
Phenosafranol, Anw. zu Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 779*.
Phenoxyäthylmalonsäure (E. Fischer, Blumenthal) 718.
Phenoxybuttersäure, Phenylester (Bischoff) 92.
Phenoxybutylamin, Benzoylverb. (v. Braun, Beschke) 276. 328.
Phenoxyditolyläthylen (Stoermer) 816.
Phenoxyheptylamin u. Derivv. (v. Braun, Beschke) 278.
Phenoxyheptylcarbaminsäure, Phenoxyheptylaminsalz (v. Braun, Beschke) 278.
Phenoxyisobuttersäure, Phenylester (Bischoff) 92.
Phenoxyisovaleriansäure, Phenylester (Bischoff) 92.
Phenoxyönanthylsäure (v. Braun, Beschke) 278; (v. Braun) 329.
Phenoxypropionsäure, Phenylester (Bischoff) 92.
Phenyform (Zernik) 1065.
Phenyl, Wanderung (Tiffeneau) 89. 160.
Phenylacetessigsäure, Ester, Einw. von Br (Dimroth, Eble) 106.
Phenylaceton u. Derivate (Tiffeneau) 1579.
Phenylacetylen (Mühlhausen) 343.
Phenyläther (Ullmann, Sponagel) 158.
Phenyläthoxyphenylharnstoff, Bldg. (Abati, Gallo) 246.
Phenyläthylalkohol (Grignard) 1033; (Ehrlich) 1346. — Acetat (Tiffeneau) 1578. — V. im Öl der Aleppokiefer (Grimal) 1331.
Phenyläthylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Phenyläthylketotetrahydrotriazinthiol und Disulfid (Busch, Meussdörffer) 1191.
Phenyläthylmethylpyrazolon u. Derivate (Michaelis) 737.
Phenyläthylpropylsiliciumchlorid (Kipping) 1192.
Phenyläthylpropylsilicol (Kipping) 1193.
Phenyläthylsiliciumdichlorid (Kipping) 1193.
Phenyläthylsilicon (Kipping) 1193.
Phenyläthylthiosemicarbazidessigsäure und Ester (Busch, Meussdörffer) 1191.

Phenylalanin (Ehrlich) 1346. — Einw. v. Ozon (Harries, Langheld) 1545. — Pikrat und Pikrolonat (Mayeda) 1555.
Phenylallylen (Tiffeneau) 1201.
Phenylamino..., siehe auch: *Anilino...*
Phenylaminoäthanoxyphenyliminophenyl-aminomethan (Pozzi-Escot) 1404.
Phenylaminoazoxim (Wieland, Bauer) 1685.
Phenylaminocyclohexan (Kurssanow) 1744.
Phenylaminoessigsäure (Ehrlich) 1346. — Cu-Salze (Stadnikow) 342. — siehe auch: *Phenylglycin.*
Phenylaminohydantoin (Gabriel) 156.
Phenylaminonaphtholdisulfosäure (Farbenfabriken) 1654*.
Phenylaminonaphtholsulfosäure (Farbenfabriken) 1654*.
Phenylaminorhodaninsäure (Andreasch) 971.
Phenylaminozimtsäure, s.: *Phenylphenylaminoacrylsäure.*
Phenylaminsäuren, Einw. von Phenylisocyanat (Abati, Gallo) 246. 884.
Phenylamylen (Tiffeneau) 1579.
Phenylamylenjodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Phenylamylpyrazolonimin (Moureu, Lazennec) 738.
Phenylanilinohydantoin (Gabriel) 156.
Phenylanilinotriazolon (Busch) 482.
Phenylazdioxdiazin (Jovitschitsch) 175.
Phenylaziminotoluol (Borsche, Feise) 823.
Phenylaznitrosophenol, siehe: *Oxyphenylaziminobenzoloxyd.*
Phenylazobenzolchlorpyrazol (Michaelis) 1047.
Phenylazodiphenyl (Ehrenpreis) 1789.
Phenylazoformaldoxim (Busch, Meussdörffer) 1037.
Phenylazoindazol (Bamberger, Wildi) 480.
Phenylbenzimidazol (Franzen) 1032.
Phenylbenzolsulfazid (Grandmougin) 880.
Phenylbenzoxazon u. Acetylverb. (Keane, Nicholls) 1262.
Phenylbenzoylbuttersäure u. Methylester (Kohler) 1541.
Phenylbenzyläthylpropylsilican (Kipping) 1193.
Phenylbenzylaminoacrylsäure, Ester (Moureu, Lazennec) 25.
Phenylbenzyloxyformamidin, Salze (Ley, Krafft) 885.
Phenylbernsteinsäure, Anhydrid (Dehn, Thorpe) 720.
Phenylbiuret (Schiff) 954.
Phenylbromchlorpyrazol (Michaelis) 1047.
Phenylbromcyandihydroisocumarin (Gyr) 1257.
Phenylbromhydantoin (Gabriel) 156.
Phenylbutadien (Döbner, Schmidt) 534; (Klages) 1743.
Phenylbutandiol u. Diacetylverb. (Franke, Kohn) 628.
Phenylbutanon u. Semicarbazon (Tiffeneau) 1579.
Phenylbutinol (Brachin) 561.
Phenylbuttersäure u. Methylester (Schroeter) 1627.
Phenylbutylen (Tiffeneau) 1579.
Phenylbutylenjodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Phenylbutylenoxyd (Tiffeneau) 39.
Phenylcampholsäure (Eijkman) 1617.
Phenylcamphoraminsäure (Abati, Gallo) 246.
Phenylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Phenylcarbamylbenz- u. -salicylhydroxamsäure (Marquis) 633.
Phenylcarbonsäurephentriazon (H. Meyer) 1494.
Phenylcarboxyäthyl- u. -methylacetbuttersäure, Nitril u. dessen Amid (Guareschi) 333.
Phenylchinolin, Verb. mit C_6H_5MgBr (Oddo) 1548.
Phenylchinonchlordiimin (Nover) 803.
Phenylchinondiimin (Nover) 802.
Phenylchinoxalincarbonsäure, Ester etc. (Wahl) 1035.
Phenylchlordibrompropan (Riedel) 1607*.
Phenylchlorpropanol (Riedel) 1607*.
Phenylchlorpyrazol (Michaelis) 1046.
Phenylcinchoninsäure, Derivate (H. Meyer) 1265.
Phenylcrotonsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Phenylcyanamin (Pierron) 543.
Phenylcyanisocumarin (Gyr) 1257.
Phenylcyannitromethan, Deriv. (Hantzsch) 1690.
Phenylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Phenylcyclobutan (Döbner, Schmidt) 534.
Phenylcyclohexan, Derivate (Kurssanow) 1744.
Phenylcyclohexanol (Kurssanow) 1744.
Phenylcyclohexen (Sabatier, Mailhe) 1696.
Phenyldiazothioglykolcarbonsäure (Friedländer, Chwala) 1792.
Phenyldibromphenyldihydrotetrazin (Stollé) 854.
Phenyldichlorpyrazol (Michaelis) 1046.
Phenyldicyanglutaconimid (Torrese) 875.
Phenyldihydroberberin (Merck) 435*.
Phenyldiindenon (Kohler) 1540.
Phenyldimethyläthylammoniumjodid, Einw. v. Cl etc. (Werner) 244.
Phenyldimethylbispyrazolon (Stoermer, Martinsen) 1837.
Phenyldimethylbutadien (Kohler) 561.
Phenyldimethylchorpyrazol (Michaelis) 737.
Phenyldimethylcyclohexenon (Kohler) 1540.
Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon

(Nardelli, Paolini) 518*; (Michaelis) 786. — Physiologie (Kobert) 1804.
Phenyldimethyljodpyrazol, Jodmethylat (Michaelis) 787.
Phenyldimethylpentinol (Brachin) 561.
Phenyldimethylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1335. 1337.
Phenyldimethylpyrazolon, Einw. von PBr_3 (Stoermer, Martinsen) 1335. — Physiologie (Kobert) 1804. — u. Benzolsulfoverb. (Michaelis) 737.
Phenyldimethylthiomethylpyrazol (Michaelis) 787.
Phenyldimethyltrimethylammoniumjodidpyrazolon (Michaelis) 786.
Phenyldinitromethan (Hantzsch) 1690.
Phenyldioxyhydrazdioxdiazin (Jovitschitsch) 176.
Phenyldiphenylguanylsemicarbazid (Busch) 480. 482.
Phenyldithiocarbaminsäure, NH_4-Salz, Einw. v. Chlorameisensäureester (Andreasch) 970.
Phenyldithiocarbazinessigsäure, Ester (Andreasch) 970.
Phenylditolylguanylsemicarbazid (Busch) 482.
Phenylendiamin (Brand, Stohr) 467. — Acetylverb. (Leuchs) 1190. — Bistrichloracetylverb. (Spiegel) 1570. — H_2SO_3-Verb. (Lumière, Seyewetz) 546. — Disazokombinationen mit heterocycl. Komponenten (Bülow, Busse) 102. — Einw. v. Acetylaceton (Thiele, Steimmig) 1138.
Phenylendiaminazobenzoylessigsäure, Acetylverb. des Esters u. Amids (Bülow, Busse) 102.
Phenylendiaminazodiphenylpyrazolon u. Acetylverb. (Bülow, Busse) 102.
Phenylendimethoxyphenylpropenon (v. Lendenfeld) 842.
Phenylendiphenylchlorpropanon (v. Lendenfeld) 841.
Phenylendiphenylmethylchlorpropenon (v. Lendenfeld) 842.
Phenylendiphenylmethylpropenon (v. Lendenfeld) 341.
Phenylendiphenylpropenon (v. Lendenfeld) 341.
Phenylendiphenylpyrazolin (v. Lendenfeld) 341.
Phenylenditolylchlorpropanon (v. Lendenfeld) 342.
Phenylenditolylpropenon (v. Lendenfeld) 842.
Phenylenfurazon (Hantzsch, Glower) 228.
Phenylenharnstoff (Kym) 1681.
Phenylessigsäure, Nitril, Kondensation (Atkinson, Thorpe) 728. — Volumen in Toluollsg. (Lumsden) 1088.
Phenylfurfurylpyrazolon u. Derivate (Torrey, Zanetti) 570.
Phenylglutarsäure, Nitrierung (Meerwein, Schroeter) 1624.
Phenylglycin, Verb. mit Krystallponceau (Suida) 678.
Phenylguanylsemicarbazide (Busch) 480.
Phenylhexadien (Klages) 1743.
Phenylhexen (Klages) 1743.
Phenylhexinol (Brachin) 561.
Phenylhydantoin, Einw. v. Br (Gabriel) 156.
Phenylhydrazidoameisensäure, Ester (Willstätter, Veraguth) 1499.
Phenylhydrazin, Einw. auf Mo-Verbb. (Pozzi-Escot) 1460. — Einw. v. Benzoylnitrat Butler) 106; v. Chloressigsäuren (Busch, Meussdörffer) 1087; v. Diphenyloxalat; Oxalylverb. (Bischoff, Fröhlich) 156. — Verbb. mit $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 880. 1190. — Verbrennungswärme (Lemoult) 338.
Phenylhydrazinoacetoxim (Wieland) 1680.
Phenylhydrazinsulfosäure (Grandmougin) 880.
Phenylhydrazodiphenyl u. Acetylverb. (Ehrenpreis) 1789.
Phenylhydroxylamin (Nover) 802.
Phenylindol (Angeli, Angelico) 782.
Phenylisoantipyrylsulfoharnstoff (Michaelis) 1051.
Phenylisocyanat, Bldg. (Marquis) 688.
Phenylisonitril, Verb. mit $PtCl_2$ (Hofmann, Bugge) 1740.
Phenylisonitrosoxazolon (Lublin) 472.
Phenylisopren (Courtot) 97.
Phenylisopropylacetaldehyd (Tiffeneau) 89.
Phenylisopropylketon, Methylphenylhydrazon (Jenisch) 822.
Phenylisoxazolon (Posner) 818.
Phenylisoxazolonimid (Lublin) 472.
Phenylketotetrahydrotriazinthiol u. Derivv. (Busch, Meussdörffer) 1190.
Phenylmagnesiumbromid, Einw. von CO_2 (Schroeter) 1624.
Phenylmethandisalicylsäure, siehe: *Dioxytriphenylmethandicarbonsäure.*
Phenylmethyläthylbispyrazolon (Stoermer, Martinsen) 1337.
Phenylmethyläthylpropylsilican (Kipping) 1198.
Phenylmethyläthylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1336.
Phenylmethylaminopyrazolon u. Derivv. (Michaelis) 785.
Phenylmethylazobenzolpyrazol (Michaelis) 786.
Phenylmethylazonaphtholpyrazolon (Michaelis) 785.
Phenylmethylazopyrazolon (Michaelis) 785.
Phenylmethylbenzalaminopyrazolon (Michaelis) 785.

Phenylmethylbenzylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1387.
Phenylmethylbispyrazol u. Derivv. (Stoermer, Martinsen) 1386.
Phenylmethylcarbaminsäure, Ester (Schmidt) 1676.
Phenylmethylcinnamalaminopyrazolon (Michaelis) 785.
Phenylmethyldimethylaminopyrazolon (Michaelis) 786.
Phenylmethylheptadien (Klages) 1748.
Phenylmethyljodpyrazolon (Michaelis) 786.
Phenylmethylkynurin u. Methyläther (H. Meyer) 849.
Phenylmethylmenthylimidoxanthid (Fersmann) 1206.
Phenylmethylnitropyrazolon (Michaelis) 784; (Hantzsch) 1689.
Phenylmethylnitrosopyrazolon (Michaelis) 784.
Phenylmethylpentandiol u. Diacetylverb. (Franke, Kohn) 628.
Phenylmethylpropylen (Tiffeneau) 1579.
Phenylmethylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1385. — u. Derivv. (Stoermer) 824.
Phenylmethylpyrazolon (Stoermer) 824; (Stoermer, Martinsen) 1386; (Michaelis, Remy) 1204.
Phenylmethylpyrazolonazophenylendiaminazobenzoylessigsäure, Ester (Bülow, Busse) 108.
Phenylmethylpyrrolidon (Emmert) 1045.
Phenylmethylthionylaminopyrazolon (Michaelis) 785.
Phenylmethyltrimethylammoniumjodidpyrazolon (Michaelis) 786.
Phenylmethylurazol, Äthylierung (Acree) 1262.
Phenylmilchsäure (Posner) 818. — Aktivierung der racem. (Marckwald, Paul) 247.
Phenylnaphthimidazoldisulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Phenylnaphthodihydrotriazindisulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Phenylnaphthylamin, Einw. v. Formaldehyd (Bucherer, Seyde) 1054. — Verbrennungswärme (Lemoult) 388.
Phenylnaphthylendiamin, Hydrochlorid (Kehrmann, Prager) 1486.
Phenylnitrocyclohexan, tert. (Kurssanow) 1744.
Phenylnitrozimtsäure, Nitril (Bauer, Moser) 1128.
Phenyloxanilsäure, Phenylester (Bischoff, Fröhlich) 156.
Phenyloxhomocampholsäure (Haller, Weimann) 1125.
Phenyloximinoketopropan (Borsche) 960.
Phenyloxyhydantoin (Gabriel) 156.
Phenyloxynaphthimidazolsulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Phenyloxytriazol (Dimroth, Taub) 112.
Phenyloxytriazolcarbonsäure (Dimroth, Taub) 113.
Phenylpentadien (Klages) 1743.
Phenylpentanon u. Semicarbazon (Tiffeneau) 1579.
Phenylpenten (Klages) 1743.
Phenylpentenon (Borsche, Fels) 172.
Phenylpentinol (Brachin) 561.
Phenylphenylaminoacrylsäure, Nitril (Moureu, Lazennec) 562.
Phenylphthalaminsäure, Einw. v. Phenylisocyanat (Abati, Gallo) 246.
Phenylpicolylalkin, optisch-aktives (Löffler, Grunert) 1484.
Phenylpiperidin (v. Braun) 350.
Phenylpiperidylacrylsäure, Ester (Moureu, Lazennec) 25; u. Nitril (Moureu, Lazennec) 562.
Phenylpropenonbenzaldehyd (v. Lendenfeld) 341.
Phenylpropiolaldehyd (Brachin) 561.
Phenylpropylalkohol (Chablay) 410; (Tiffeneau) 1579.
Phenylpropylen (Tiffeneau) 1201. — Bldg. aus Zimtalkohol (Chablay) 410.
Phenylpropylenjodhydrin (Tiffeneau) 1578.
Phenylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1386.
Phenylpyrazolcarbonsäure (Stoermer) 824; (Stoermer, Martinsen) 1386.
Phenylpyrazolon (Michaelis) 1046; (Remy) 1203.
Phenylpyrazoloncarbonsäure (Michaelis, Remy) 1204.
Phenylpyrazolonimin (Moureu, Lazennec) 788.
Phenylsalicylsäure (Ullmann, Sponagel) 160.
Phenylsemicarbazid, Einw. v. Carbodiimiden (Busch) 482.
Phenylsenföl, Bldg. (Andreasch) 970.
Phenyltetrabrombutan (Döbner, Schmidt) 584.
Phenyltetronsäure (Dimroth, Eble) 108.
Phenylthioglykolcarbonsäure u. Derivv. (Friedländer, Chwala) 1792. — u. Ester (Friedländer) 1585.
Phenylthioglykolsäure (Kalle) 1231*.
Phenylthioharnstoff, Adsorption d. Kohle (Freundlich) 441. — Einw. v. Säurechloriden; Acetylverb. (Dixon, Hawthorne) 1110.
Phenylthiosemicarbazidessigsäure, Ester (Busch, Meussdörffer) 1190.
Phenyltolyläthylimidoxanthid (Ilowajski) 1205.
Phenyltolylbornylimidoxanthid (Kobylkin) 1205.

Phenyltolyliminotolylthiazolin (v. Walther) 1501.
Phenyltolyloxythiazolin (v. Walther, Greifenhagen) 1502.
Phenyltolylthiothiazolin (v. Walther) 1501.
Phenyltolyltoluidotriazol (Busch) 481.
Phenyltriazoloncarbonsäure, Methylester (Dimroth, Aickelin) 349.
Phenyltrimethylpyrazol (Stoermer, Martinsen) 1335.
Phenyltrimethylpyrazolon, Einw. von PBr_3 (Stoermer, Martinsen) 1335.
Phenylumlagerung (Tiffeneau) 1579.
Phenylzimtsäure, Nitril, Dibromid (Bauer, Moser) 1128.
Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 178. 179. — Oxydation durch Oxydasen (de Rey-Pailhade) 1439.
Phloroglucin, Einw. v. CO_2 (Brunner) 1406.
Phloroglucinaminophenyläther u. Derivv. (Ullmann, Sponagel) 159.
Phloroglucincarbonsäure, Methylierung (Wegscheider, Frankl) 1674.
Phloroglucintrimethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 261. — Einw. v. Veratroyl-, Anisoyl- u. Trimethylgallussäurechlorid (v. Kostanecki, Tambor) 262.
Phloroglucintrinitrophenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Phloroglucintriphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Phosphate, s.: *Phosphorsäure, Salze.*
Phosphatide (Erlandsen) 1142.
Phosphin, Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gillièron) 1259.
Phosphor, allotrope Modifik. (Boeseken) 1772. — Best. neben viel P_4S_3 (Aronstein) 1358. — Bldg. organ. Verbb. in Zymin (Iwanow) 651; v. Verbb. aus l. Phosphaten u. Hefe (Young) 1682. — der Zelle (Koch, Reed) 1699. — Einfl. bei Osteomalacie (Hotz) 55. — Einw. auf CH_3OH (Berthaud) 628. 1400; auf Cu (Heyn, Bauer) 529. — Emanation (Schmidt) 1014. — ferromagnet. Verbb. mit Mn (Wedekind) 1566. — Nachweis in Zellen (Scott) 418; in Zündwaren 1290. — roter, als Reduktionsmittel (Weyl) 541. 1080. — spez. Wärme und Dichte (Wigand) 1007. — thermochem. Äquivalent (Thomlinson) 1306. — Umsatz in reifend. Samen (Zaleski) 1440. — Verh. beim Erzfrischen (Naske) 1230. — Verteilung in Nahrungsmitteln (Balland) 365. 579.
Phosphoreisenpräparat (Ferro-Phosphat-Ges.) 1473*.
Phosphorescenz (Becquerel) 1479; (Bruninghaus) 1722. — Theorie (de Kowalski) 864. — von Mineralien (Urbain) 389. — von seltenen Erden (de Kowalski, Garnier) 1723.
Phosphorescenzspektrum, Veränderung mit dem Lösungsmittel (Urbain, Scal) 687.
Phosphorige Säure, Mesohydrie (Oddo) 623.
Phosphormolybdänsäure, Anw. als Reagens auf K (Schlicht) 424.
Phosphorogen (Bruninghaus) 1722.
Phosphorpentachlorid, Dampfdichte (Brill) 862.
Phosphorsäure, Assimil. aus Kalkphosphaten durch Tiere (Köhler, Honcamp etc.) 906. — Best. (Cowley) 303; als Ammoniumphosphormolybdat (Pellet) 505; in Aschen (Farnsteiner) 1356; in Düngemitteln (Mach) 1357; im Rückstand der Kjeldahldest. (Konschegg, Malfatti) 148. — der Gerste (Windisch) 1439. — Einw. auf $CaSO_4$ (Taber) 324. — Mesohydrie (Oddo) 623. — Rolle bei der Ernährung der Pflanzen (Balicka-Iwanowska) 1700. — verschiedener Provenienz, Wrkg. auf Boden (Schneidewind, Beger etc.) 748; (Schneidewind, Meyer etc.) 749. — Salze, Einw. von Hefe auf lösl. (Young) 1682; unlösliche des Bodens, Ausnutzung durch Pflanzen (Sante de Grazia, Cerza) 1214. 1451; Veränderung durch Pressung u. Deformation (Spring) 1383; Wrkg. alkalischer auf Zellen und Fermente (Bokorny) 355.
Phosphorsesquisulfid, Best. von wenig P (Aronstein) 1358.
Phosphortribromid als Reduktionsmittel (Stoermer, Martinsen) 1335.
Phosphorwasserstoff, Dampfdruck u. krit. Konstanten (Briner) 211.
Phosphorwolframsäure als Reagens auf K (G. Meyer) 909. — Anw. zur Klärung von Zuckersäften (Pellet) 670.
Photochemie, und Phasenregel (Bancroft) 863. — siehe auch: *Licht.*
Photographie (Lumière, Seyewetz) 912. — App. f. Untersuchungsanstalten (Thörner) 1068. — Einw. v. Oxydationsmitteln auf d. latente Bild (Demole) 1169. — Entwickeln unter Härtung der Gelatineschicht (A.-G. f. Anilinfabr.) 1475*. — in drei Farben (Farbwerke) 438*. — latentes Bild und seine Zerstörung (Sheppard, Mees) 787. — mittels neuer Lichtwrkg. (Alefeld) 208. — wissenschaftl. (Schaum) 1720.
Photographische Entwickler, siehe: *Entwickler.*
Photographische Platte, Einw. des Lichtes (Eykman, Trivelli) 1090.
Photoxylin als Einbettungsmittel (de Vecchi) 190.
Phthalaldehydsäure, Ester (H. Meyer) 1118.

Phthaleinanilide, Hydrierung (Meyer, Lange) 1417.
Phthaleinsalze, Konstit. (Meyer, Marx) 1414.
Phthalidcarbonsäure u. Methylester (Gabriel) 555.
Phthalonaldehydsäure u. Derivv. (Gabriel) 555.
Phthalonsäure, Best. (Boswell) 1154. — Ag-Salz, Einw. v. CH_3J (Wegscheider, Frankl) 1675.
Phthalophenon, Anw. zum Nachweis von HCN (Thiéry) 994.
Phthalsäure, Ätzfiguren (Gaubert) 470. — Anhydrid, Bldg. (Abati, Gallo) 246; Sulfurierung (Bentley, Weizmann) 1120. — Best. (Boswell) 1154. — Einw. von Na-Amalgam, Krystalle des Anhydrids (Abati, Minerva) 887. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Imid, Affinitätskonst. (Wood) 539; (Lundén) 1802; Salze (Ley, Werner) 886. — u. Derivate, Absorptionsspektren (Hartley, Hedley) 1824.
Phthalylacetylaceton (Bülow, Deseniss) 49. 558.
Phthalylalanin u. Ester (E. Fischer) 878.
Phthalylbenzidin (Kaufler) 1127.
Phylloporphyrin (Marchlewski) 1044.
Physik (Nordmeyer) 1718.
Physikalische Chemie (Herz) 1658; (Nordmeyer) 1718.
Physiologie u. Kolloidchemie (Pauli) 484.
Physodsäure (Zopf) 1425.
Physostigmin, Einfl. auf d. Magensaftbldg. (Pewsner) 576.
Phytin (Balicka-Iwanowska) 1700. — Verh. im Organismus (Horner) 578.
Phytinsäure, siehe: *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure.*
Phytochlorin u. Ester (Willstätter, Mieg) 267.
Phytolacca decandra, Saft (André) 356. 979.
Phytorhodin u. Ester (Willstätter, Mieg) 267.
Phytosterin, aus Calabarbohnen, Weizenkeimlingen u. Rüböl (Windaus, Hauth) 329. — aus Linaria vulgaris (Klobb, Fandre) 574. — Reinigung und Ester (Jaeger) 13.
Phytosterylacetatreaktion (Jaeger) 708.
Picolin (Pictet, Rilliet) 1261. — aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1191. 1192.
Picolyläthylalkin und Derivv. (Löffler, Plöcker) 1430.
Pigmente v. Farben, Analyse (Thomsen) 72.
Pikraminsäure (Brand) 405.
Pikrinsäure, Adsorption d. Kohle (Freundlich) 441. — Farbe, bei Abkühlung (Heiduschka) 772; u. Ionisation (Vignon) 942. — Reduktion mittels NaSH (Brand) 405. — siehe auch: *Trinitrophenol.*
Pikrolonsäure, Anw. zur Wertbest. narkot. Drogen (Matthes, Rammstedt) 1812.
Pikrotin (Angelico) 1043.
Pikrotoxin (Angelico) 1043.
Pikrotoxinin (Angelico) 1043.
Pikrylchlorid, Verbb. mit Hydrazonen (Ciusa, Agostinelli) 1538.
Pileaöl (Schimmel & Co.) 1414.
Pilze, Assimilation von N-Verbb. (Raciborski) 1504. — eßbare (Chiappella) 15[illegible]. — N-Bindung (Heinze) 744.
Pinachrom, Einw. auf Silberhalogenidhydrosole (Lüppo-Cramer) 1098.
Pinakolin, Bldg. aus Tetramethyläthylenoxyd (Delacre) 455.
Pinakolinalkohol, Acetat (Delacre) 456.
Pinakolinumlagerung (Tiffeneau) 1580.
Pinakon aus Amylaceton (Clarke) 624; aus Methylpropylketon (Clarke) 624.
Pinen, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Bldg. aus Myrtenol (Semmler, Bartelt) 1410. — V. im Myrrhenöl (Lewinsohn) 43.
Pinenhydrochlorid (Kondakow, Schindelmeiser) 1125. — Reinig. (Chem. Fabrik Uerdingen, Naschold) 1293*.
Pinennitrolamin u. Derivv. (Leach) 1040. 1041.
Pinennitrolamindiphenylcarbimid (Leach) 1040.
Pinennitrosochlorid (Leach) 1040.
Pinocamphon (Leach) 1040.
Pinocamphylamin, s.: *Dihydropinylamin.*
Pinsäure aus Myrtenol, u. Derivv. (Semmler, Bartelt) 1411.
Pinylnitrosocarbamid (Leach) 1041.
Pinylsemicarbazid (Leach) 1041.
Pipecolyläthylalkin (Löffler, Plöcker) 1430.
Piperidin, Sulfid (Peters) 1314. — Überführung in tertiäre u. quaternäre Basen (Gabriel, Colman) 826.
Piperidinmethylpyrrolidiniumbromid (v. Braun) 351.
Piperidoäthanol, Nitro-, Amino-, Methylamino- u. Azobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*. 1365*.
Piperidopentanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Piperidopropandiol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Piperidopropanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1364*.
Piperidylzimtsäure, siehe: *Phenylpiperidylacrylsäure.*
Piperil, Kondens. mit Benzaldehyd u. NH_3 (Nowosielski) 1798.
Piperon ..., s. auch: *Methylendioxy* ...
Piperonal, Diphenylhydrazon (Mauerbrecher) 18. — elektrolyt. Redukt. (Law) 340. — Lichtwrkg. auf die Oxime (Ciusa) 548. — Phenylhydrazon, Verbb. mit Pikrylchlorid und Dinitrobenzol (Ciusa, Agostinelli) 1538.

Piperonalresacetophenondimethyläther (Perkin, Weizmann) 466.
Piperonylbenzoin u. Derivv. (Nowosielski) 1798.
Piperonyldicyanglutaconimid (Torrese) 875.
Piperonyldinitromethan, Salze (Hantzsch) 1691.
Piperonyloin, elektrolyt. Redukt. (Law) 840.
Pipetten (Schloesser, Grimm) 422. — mit Heber (Reiff) 781.
Pirssonit (Wegscheider) 1015.
Piscin 580.
Pittylen (Zernik) 1065.
Placenta, V. v. Fermenten (Savarè) 488.
Plagioklas, japan. (Wada) 1638.
Plasma (Bokorny) 831.
Plasmospara Cubensis, Bekämpfung (Köck) 656.
Plasteine (Lukomnik) 1277.
Plastische Massen, siehe: *Massen*.
Platin, Auflsg. an d. Anode durch Gleichstrom (Senter) 1304. — Ausdehnung (Scheel) 1480. — Einw. v. Cl (Haber, Maitland) 321. — kolloidale Lsgg., Eigenbewegung der Teilchen (Svedberg) 149; Stabilität (Svedberg) 1088; (Billitzer) 1089. — Legierung mit Ir und Ag, elektrischer Widerstand (Willows) 225. — Leitfähigkeit (Bädeker) 1567. — Schmelzp. (Holborn, Valentiner) 84. — Temperaturkoeff. des Widerstands und Temp. der Zerstäubung (Langmuir) 7. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Platinamalgam (Moissan) 1664.
Platinbrenner (Grünebaum, Scheuer) 489*.
Platinchlorür, Verbb. mit Nitrilen u. Isonitrilen (Hofmann, Bugge) 1740.
Platincyanür, Tetramethyliumverb. (Milbauer) 1186.
Platingrau, Anw. zur Elektrode für d. Alkalichloridelektrolyse (Geibel) 83.
Platin-Iridium, Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Platinmetalle, kolloid. (Paal, Amberger) 1896.
Platinoid, elektr. Widerstand (Willows) 225.
Pleochroismus durch Druck (Cornu) 1145.
Plumbioxyd, Löslichkeit und Oxydationspotential (Dolezalek, Finckh) 222.
Plumbisulfat, Löslichkeit und Oxydationspotential (Dolezalek, Finckh) 221.
Plumbiverbindungen, Konzentration der Pb-Ionen (Abegg, Cumming) 528.
Pneumokokken (R. Levy) 1211.
Podolit (Tschirwinski) 1758
Polarimetrie, opt. Schwerpunkt v. Lichtquellen (Schönrock) 926.
Polenskezahl, Best. (Goske) 1641.
Polonium (Greinacher) 529; (Elster, Geitel) 1724. — siehe auch: *Radiotellur*.
Polyazofarbstoffe, Bldg. durch Aminkombination (Paul) 955. — schwarze, subst. (Chem. Fabr. Griesheim) 1367.*
Polyborate in Lsg. (Abegg, Mueller) 447.
Polyketone, cyclische (Diels, Stern) 1781.
Polymerisation von Flüssigkeiten (Bogdan) 818.
Polymethylene, Umsetzungsgeschwind. (Menschutkin) 334. — s. auch: *Naphthene*.
Polymolybdänsäuren, Salze (Sand, Eisenlohr) 452. 453.
Polymorphismus (Wyroubow) 888.
Polypeptide (E. Fischer, Schulze) 1106; (E. Fischer) 1785; — Abbau durch Blutkörperchen des Pferdes (Abderhalden, Deetjen) 1552. — Einw. von Pankreassaft (E. Fischer, Abderhalden) 1534. — opt. aktive zur Prüfung proteolyt. Fermente (Abderhalden, Koelker) 1548.
Porphyrstruktur u. Eutektik (Loewinson-Lessing, Shemtschushny) 1217.
Portlandzement (Coblentz) 604. — Einw. v. $AlCl_3$ auf die Hydratation (Rohland) 147. — Einw. v. Säuren, Laugen und Gärungsflüss. (Rohland) 310.
Porzellan, ägypt. (Le Chatelier) 1361. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Potentialdifferenz zweier Flüssigkeiten, Eliminierung (Abegg, Cumming) 524.
Potentiale, Messung unzugänglicher durch Vermittler (Loimaranta, Abegg) 686.
Präcipitinreaktion (Fleischmann, Michaelis) 1341.
Präparate, anorganische (Fraenkel) 1011.
Praseodym, Atomgew. (Clarke etc.) 523. — Trennung v. Neodym (Esposito) 1668.
Praseodymacetat, basisches, Adsorptionsverb. mit J (Orlow) 538.
Praseodymnitrat, Ammoniumdoppelsalz (Wyroubow) 791.
Praseodymsalze, katalyt. Wrkg. (Barbieri, Volpino) 1529.
Praseodymverbindungen, Darst. v. reinen (Orlow) 868. — Phosphorescenz (de Kowalski, Garnier) 1728.
Prasinit (Zambonini) 660.
Prehnitolcarbonsäurealdehyd (Auwers, Köckritz) 1585.
Preßhefe (Kruis, Ringhoffer) 1515*. — Fabrikation (Heinzelmann) 1763.
Primulacampher (Goris, Ducher) 1058.
Propanolyse (Haller, Youssoufian) 421.
Propenylisothiocyanat (Pomeranz) 704.
Propenylverbindungen, aromat., Dibromide (Hoering) 1254.
Propionaldehyd, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18.
Propionaldol, Einw. v. Organomagnesiumverbb. (Franke, Kohn) 628.
Propionsäure, Absorption durch Kohle (Freundlich) 441. — Cholesterin- u. Phyto-

sterinester (Jaeger) 14. — Cholesterylester, flüss. Krystalle (Wallerant) 88. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Ester, Schmelzp. (Guttmann) 1664. — Hg-Verb. (E. Fischer) 798. — mol. Siedepunktserhöhung (Beckmann) 22. — Nitril, Lösungswärme (Walden) 1380; Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Stigmasterinester und dessen Nitrobromid (Windaus, Hauth) 330. — Tl-Salz (Clerici) 1350. — volumetr. Best. (Duchemin, Criquebeuf) 1601.
Propionsäuregärung in Emmentaler Käse (v. Freudenreich, Jensen) 421.
Propionylaceton, Überführ. in Dilactone (Fittig) 1618. 1620.
Propionylcampholsäure, Ester u. Semicarbazon (Haller, Weimann) 1126.
Propiophenon, Einw. von Jodessigester u. Mg (Schroeter) 1627. — u. Oxim, Bldg. (Wieland) 1679.
Propoxyessigsäure, Nitril und Thioamid (Sommelet) 400.
Propylacrolein u. Semicarbazon (Sommelet) 874.
Propyläther, Darst. mittels Chinolinchlorhydrat (Van Hove) 235.
Propylalkohol, Arsenigsäureester (Auger) 400. — D. v. Mischungen mit CS_2 (Holmes) 13. — Einw. von amorphem C u. P (Senderens) 1245. — krit. Lösungstemp. mit W. (Timmermans) 1008. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Wärmetönung u. spez. Wärme von Gemischen mit W. und Alkoholen (Bose) 234.
Propylamin, Sulfid (Peters) 1814. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 237. — Verh. zu Nesslers Reagens (Charitschkow) 1781.
Propylaminomethylpentanol u. Benzoylverb. (Chem. Fabr. Schering) 1650*.
Propylamylcarbinol u. Acetat (Pexters) 1398.
Propylanisol, Nitroverb. u. Sulfosäure (Henrard) 343.
Propylbutyrolacton u. Hydrazinverb. (Bagard) 1782.
Propylcarbithiosäure (Houben, Pohl) 1736.
Propylcarboxäthylacetbuttersäure, Nitril u. dessen Amid (Guareschi) 332.
Propylchinolin (Blaise, Maire) 974.
Propylcyanvinylessigsäure (Guareschi) 459.
Propylcyclohexanol u. Acetat (Sabatier, Mailhe) 1696.
Propyldiacetonalkamin (Chem. Fabr. Schering) 1650*.
Propyldicyandioxypyridin (Guareschi) 332.
Propyldihydroberberin (Merck) 485*.
Propylencyanid (Pomeranz) 704.
Propylendiamin, Carbaminat (Peters) 1314.
Propylglycerindiäthylin (Sommelet) 873.
Propylglykolsäure, Nitril (Gauthier) 400.
Propylguajacol, Benzoat u. Carbonat (Parrain) 469.
Propylidenbisoxalessigsäure, Ester u. dessen Derivate (Gault) 1058.
Propylisobutylcarbinol u. Acetat (Masset) 1318.
Propylisopropylcarbinol u. Acetat (Masset) 1313.
Propyljodid, Schmelzp. (Guttmann) 1664.
Propylmethylcyanvinylessigsäure u. Dibromverb. (Guareschi) 459.
Propylstyrol (Tiffeneau) 1579.
Propylstyroljodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Propylzimtsäure u. Methylester (Schroeter) 1628.
Protamine (Kossel, Pringle) 123.
Protargol (Brüning) 1450.
Protease der Kalbsmagenschleimhaut (Schmidt-Nielsen) 1547.
Proteine (E. Fischer) 827. — der Gerste (Schjerning) 356. — der Ricinusbohne (Osborne, Mendel etc.) 978. — des Weizenkorns (Osborne, Harris, Clapp) 484. 485. — des Weizens (Chamberlain) 177. — Einw. v. CS_2 u. Alkalien (Szadikow) 1438. — Rk. mit Benzochinon (Raciborski) 1595. — siehe auch: *Eiweiß etc.*
Proteolytische Fermente siehe: *Fermente.*
Protocatechuoylresacetophenontetramethyläther (Perkin, Weizmann) 406.
Protocotoin (Perkin, Robinson) 817.
Protofilixgerbsäure (Wollenweber) 243.
Protone (Kossel, Pringle) 123.
Protoplasma (Bokorny) 881. — Eiweiß (Abderhalden, Baumann etc.) 1550. — Verh. gegen Polypeptide (Abderhalden, Deetjen) 1552.
Protoplasten, (Gaidukov) 643.
Prulaurasin, V. in Cotoneaster (Hérissey) 902.
Prune, Kondens. mit aromat. Aminoverb. (Grandmougin, Bodmer) 1502.
Pseudoallyl..., siehe: *Propenyl*...
Pseudobaptigenin (Gorter) 47.
Pseudobaptisin (Gorter) 47.
Pseudobutylaceton u. Semicarbazon (Courtot) 97.
Pseudocumenol, Überführ. in Alkylidendihydrobenzole (Auwers, Köckritz) 1563.
Pseudocumidin, Einw. v. Pentamethylendibromid (Scholtz, Wassermann) 1123. — Verbrennungs- und Bildungswärme (Lemoult) 1492.
Pseudocumol, Oxydation (Law, Perkin) 1188.
Pseudodiazoacetamidammonium (Curtius, Darapsky, Müller) 28.
Pseudodiazoessigsäure, Amid (Curtius, Darapsky, Müller) 28. 1028.

Pseudohydantoine (Pinner) 158.
Pseudoisothiopyrin u. Derivate (Michaelis) 1049.
Pseudojonon, Anw. zu Riechstoffen (Haarmann, Reimer) 1608*.
Pseudokodein (Knorr, Hörlein) 741. — Hydrojodid, Jodmethylat u. Acetylverb. (Knorr, Hörlein) 352. 358.
Pseudomethylphenanthrophenazoxin u. Dihydroverb. (Kehrmann, Winkelmann) 898.
Pseudomonas dermatogenes, myxogenes etc. (Fuhrmann) 365.
Pseudopelletierin (Döbner) 584.
Pseudophenylhydantoin (Gabriel) 157.
Pseudoracemie, partielle (E. Fischer, Schulze) 1107.
Pseudosäuren (Euler) 1572. — mit komplexer Funktion, Inversionsvermögen (Torrese) 875.
Pseudosymmetrie (Wyroubow) 838.
Pseudothioharnstoffe (Dixon, Hawthorne) 1109.
Ptyalin, Einfl. v. Neutralsalzen auf die Wrkg. (Patten, Stiles) 489.
Pülpe der Zuckerfabrikation (Pellet) 511.
Pulegenylisoxazolon (Clarke, Lapworth) 722.
Pulegenylpyridazinon (Clarke, Lapworth) 721.
Pulegon, Einw. v. KCN (Clarke, Lapworth) 721.
Pulver, siehe: *Schießpulver etc.*
Pumpe, siehe: *Luftpumpe.*
Purine, aus Nucleinsäuren (Levene, Mandel) 355. — B. im Organismus (Schittenhelm) 980. — endogener Stoffwechsel beim Menschen (Sivén) 361.
Purpurinalizarin, Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Pyknometer, Anw. zur Best. von suspend. Niederschlägen (Gillot, Grosjean) 1595; (Pellet) 1595.
Pyramidon, siehe: *Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon.*
Pyrandicarbonsäuren u. Derivate (Blaise, Gault) 1427.
Pyranreihe (Blaise, Gault) 739. 1183. 1427; (Gault) 739. 825. 1053.
Pyrazol, Jodmethylat (Johnsen) 1587.
Pyrazole, B. aus Pyrazolonen (Stoermer, Martinsen) 1335. — Darst. (Stoermer) 824.
Pyrazolone, Einw. von PBr_3 (Stoermer) 824. — Nitroso-, Isonitroso- u. Aminoverbb. etc. (Michaelis) 734. — Physiologie (Kobert) 1804. — Umwandlung in Pyrazole (Stoermer, Martinsen) 1335.
Pyrazolonimine (Moureu, Lazennec) 738. 1402.
Pyren (Goldschmiedt) 1421.
Pyrenchinon (Goldschmiedt) 1422.
Pyrenhexahydrür (Goldschmiedt) 1421.
Pyrensäure (Goldschmiedt) 1422.
Pyridin, aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1191. — D. v. Mischungen mit W. u. A. (Holmes) 18. — Jodäthylat, Einw. v. Cl (Werner) 245. — krit. Lösungstemp. mit W. (Timmermans) 1008. — Methylchlorid, V. im Harn (Kutscher, Lohmann) 1058. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Verb. mit C_6H_5MgBr (Oddo) 1548; mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260.
Pyridincarbonsäuren, Isolierung (H. Meyer, Turnau) 1589.
Pyridine, Wanderung von Alkyl (H. Meyer) 1265.
Pyridone, Alkylierung (H. Meyer) 849.
Pyridoniumjodid, Leitfäh. (Hantzsch, Caldwell) 1376.
Pyrimidine (Merck) 518*; (Wheeler, Johnson) 1682. — aus Nucleinsäuren (Levene, Mandel) 355.
Pyrit, Best. des S (Dennstedt, Hassler) 990; (Lunge) 1806. — Einw. v. Legg. (Stokes) 1752. — Löslichkeit (Weigel) 794. — Rösten (Truchot) 1291. — Zusammenballen (Wedge) 1712*.
Pyro..., siehe auch: *Brenz...*
Pyrochlor (Weidmann, Lenher) 1594.
Pyrocinchonanhydrid, Einw. v. NH_3 (Rossi) 1029.
Pyrogallol, Carbaminsäureester von Dialkyläthern (Basler Chem. Fabr.) 1231*. — Einw. auf Phthalylacetylaceton (Bülow, Deseniss) 49; von Jod (Orlow) 1194. — Oxydat. v. alkal. (Trautz) 209.
Pyrogalloltrimethyläther (Perkin, Weizmann) 406.
Pyromellitsäure, Kondens. mit Resorcin (Silberrad) 549.
Pyrone, gebromte (Feist) 49.
Pyronhydroperbromide (Hantzsch, Denstorff) 741.
Pyropissit, recenter (Potonié) 661.
Pyroxen (Allen, Wright, Clement) 750.
Pyroxenaplit (Slavik) 659.
Pyrrhotin (Serra) 1594.
Pyrrol, Einw. von Formaldehyd u. Methylenchlorid (Pictet, Rilliet) 1261.
Pyrrolidin, Darst., Aufspaltung u. Derivate (v. Braun, Beschke) 276.

Quabain 1449; (Zernik) 1066.
Quarz (Coblentz) 604. — aus bituminösem Kalkstein (Gonnard) 840. — Ausdehnung (Scheel) 1480. — Bldg. in Silicatschmelzen (Quensel) 291. — Dichte (Berkeley) 1068. — Drehung bei tief. Temp. (Levi) 291. — Einschlüsse (Sjögren) 659. — Gegenstände aus geschmolz. (Bredel) 142*. — Reflexion (Coblentz) 1238. —

— Schmelzung im elektr. Ofen (Hutton, Petavel) 1814.
Quarzglas, Anw. zu Thermometern mit Widerstand (Haagn) 1298. — Ausdehnung (Scheel) 1480. — Erschmelzen aus Bergkrystall (Heraeus) 1473*. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Quarzlampe mit Hg, Temperaturmessung (Küch, Retschinsky) 1166.
Quebracho, Best. des Tannins (Etchegorry) 590.
Quecksilber, anodische Auflsg. (Shukow) 1243. — Best. auf volumetr. Weg (Rupp) 68. — elektrolyt. Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — ultraviolette Duplets (Stark, Kinoshita) 219. — Verbb. mit K (Jänecke) 934; mit Na—K u. Na—Cd (Jänecke) 454. — Wanderungsgeschwind. der Elektronen (Skraupy) 1392. — Zeemansches Phänomen (Lohmann) 1011. — Zustandsgleichung von flüss. (Happel) 206. — s. auch: *Mercur* ... u. *Amalgame*.
Quecksilberalkyle, Bldg. (Tafel) 17.
Quecksilberaminophenylglyoxylsäure (Peters) 788.
Quecksilberchromat (Cox) 527.
Quecksilberdibutyl (Tafel) 17.
Quecksilberdipropionsäure u. Ester (E. Fischer) 798.
Quecksilberjodidjodkaliumlösung als Oxydationsmittel in d. Maßanalyse (Romijn) 372.
Quecksilberlampe, Temperaturmessung (Küch, Retschinsky) 1166.
Quecksilberluftpumpe, siehe *Luftpumpe*.
Quecksilberoxychlorid (Hewitt) 1097.
Quecksilberpräparate, Wertbest. v. offizin. (Rupp) 305.
Quecksilberstickstoffverbb. (Franklin) 700.
Quellen, der Schweiz, Radioaktivität (v. Sury) 1282. — von Aachen, Radioakt. (Casares) 294. — d. Stahlbads v. Bibra (Popp) 1281. — des Taunus, Radioakt. (A. Schmidt) 1349. — Max in Dürkheim, As-Gehalt (Ebler) 1281. 1595. — Rupertus in Abtenau (Ludwig, Panzer etc.) 61. — von Wiesbaden, Radioaktiv. (Henrich, Bugge) 500; (Henrich) 753. — v. Württemberg, Radioaktiv. (Koch) 293. — u. Sedimente, Radioaktiv. (Engler, Sieveking) 1219. — Radioaktiv. (Aschoff) 293.
Quellgase v. S. Giuliano, Radioaktivität (Battelli, Occhialini etc.) 1238.
Quellwasser, Gas (Jorissen) 295.

Racemie, partielle (E. Fischer, Schulze) 1106.
Racemisierung, siehe: *Autoracemisation*.
Racemverbindungen, Umwandl. in optischaktive Verbb. (Marckwald, Paul) 246.
Radioaktinium (Hahn) 451.
Radioaktive, Stoffe, Absorption von γ-Strahlen (Eve) 1176; Umwandl. der Atome (Righi) 1567. — Elemente, s.: *Elemente*.
Radioaktivität (Greinacher) 529; (Zenghelis) 1087; (Kelvin) 1310. — der Lava des Vesuv (Scarpa) 1349. — der Quellgase v. S. Giuliano (Battelli, Occhialini etc.) 1238. — der Heilquellen u. Mineralquellen (Aschoff) 293; (Casares) 294; (Koch) 293. — der Wiesbadener Quellen (Henrich, Bugge) 500; (Henrich) 753. — v. Quellen, der Schweiz (v. Sury) 1282; u. deren Sedimenten (Engler, Sieveking) 1219. — v. Süßwasserquellen des Taunus (A. Schmidt) 1349. — des Regens (Constanzo, Negro) 987. — des Thermalschlammes von Lucca (Magri) 661. — in Joachimstal (H. W. Schmidt) 1146. — u. Zers. der Materie (Gruner) 788. 1091. — von Blei (Elster, Geitel) 1724. — vulkanischer Gesteine (Castorina) 987; Prodd. (Nasini, Levi) 296.
Radiotellur, Absorption der α-Strahlen (Meyer) 1018. — Lichtemission durch α-Strahlen (Stark) 926. — siehe auch: *Polonium*.
Radiothorium (Hahn) 1389. — V. v. Zerfallsprodd. in d. Luft (Blanc) 1348. — Zerfallskonstante (Blanc) 1530.
Radium, γ-Aktivität (Eve) 616. — B. aus Aktinium; Verhältnis zu U (Boltwood) 616. — chem. Wrkgg. (Berthelot) 1023. — Einfl. der Temp. auf die Aktivität (Bronson) 700. — Erklärung der Radioaktivität (Kelvin) 1310. — Geschwind. der α-Partikel u. Absorptionsvermögen der Stoffe (Bragg) 1377. — Strahlungsenergie (Precht) 221. — Verh. im Organismus (G. M. Meyer) 1443. — Verh. der Aktivität zu der des Thors (Eve) 1176. — α-Strahlen, ionisierende Wrkg. auf Gase (Bragg) 1305. — u. Zerfallsprodd., α-Strahlen (Rutherford) 451. — A B, u. C., Zerfall (Schmidt) 395; (Gruner) 1248. — siehe auch: *Polonium*, *Radiotellur und Strahlen*.
Radiumbromid, Spektrum des Eigenlichts (Himstedt, Meyer) 617.
Radiumemanation (Bergell, Bickel) 1715. — u. Leitfäh. des Wassers (Grassi) 1331.
Radiumsalze, Wrkg. auf Gelatine (Rudge) 451.
Raffinose (Coblentz) 604. — Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1105. — Abbau zu Rohrzucker u. Galaktose (Neuberg) 1320. 1403. — Best. (Ofner) 995. — Gehalt der Zuckerrübe (Pellet) 484. — Nachweis kleiner Mengen (Neuberg.

Marx) 1321. 1408. — V. in Abfallaugen d. Melasseentzuckerung (Andrlík) 75.
Rahm, Best. des Fettes (Burr) 72. 1462; (Bonnema) 512. (Aug. Hesse) 518; (Köhler) 1156; (Bialon) 1288; mittels Produktenbutyrometers (Klein, Janoss) 764. — Nachweis v. Saccharose (Anderson) 1156. — refraktomet. Unters. (Baier, Neumann) 1706. — Sterilis. mit H_2O_2 (Silfverling, Franzén) 918*. — Unters. (Aug. Hesse) 1226; (Klein) 1462.
Ramalina, Extraktivstoffe (Zopf) 1424.
Ramalinellsäure (Zopf) 1425.
Raphia Ruffia, Wachs (Haller) 1699.
Raspit (Hlawatsch) 497.
Rauchschäden, Best. von Fluor (Leiningen-Westerburg) 505.
Reagensgläser, Zuschmelzen (Raikow) 522.
Reaktionen, abnorme (Wegscheider, Frankl) 1671. — bei hoher Temp. (F. Fischer) 445. — induzierte (Miller) 1485.
Reaktionsfähigkeit, Einfl. der cycl. Bindung (Petrenko-Kritschenko) 1787. — u. Dissoz. (Timmermans) 1006. — u. elektr. Leitfäh. (Sammis) 207.
Reaktionsgeschwindigkeit (Skrabal) 1087. — Beeinflussung durch Kohle (Freundlich) 442. — Best. durch Messung der entwickelten Gase (Lamplough) 28. — Einfluß des Lichtes (Trautz) 209.
Rebenkrankheiten, kupfer- u. schwefelhaltige Mittel (Kelhofer, Dussere, Jeanprêtre) 373.
Redo (Dutilloy) 516.
Reduktion, elektrolyt., Einfl. der Elektroden (Law) 340. — mit P (Weyl) 541. 1030.
Reduktionskatalyse (Ipatjew) 1720. 1721.
Refraktion (Traube) 785; (Amar) 1169. — von Gasen (Amar) 788.
Refraktionsstere (Traube) 785. 923.
Refraktometer (Wagner, Rinck, Schultze) 189. — Anw., in d. Brennerei (Frank-Kamenetzky) 1148; zur Unters. v. Betriebswürzen (Mohr) 72; zur Unters. von Milch u. Rahm (Baier, Neumann) 1706. — für Butter, Temperaturkorrektur (Richmond) 1069. — u. Bierextraktbest. (Mohr) 1455.
Regen, Radioaktivität (Constanzo, Negro) 987.
Regenwasser, siehe: *Wasser*.
Reibschalen, Holzumhüllung (Fritsch) 317.
Reibung, innere, siehe: *Viscosität*.
Reichert-Meißl-Zahl, Best. (Goske) 1641.
Reinheitsreaktionen der Pharmakopöe (Schoorl) 757.
Reis, Nachweis in Kleie (Kinkels) 1462; in Weizenmehl (Collin) 134; (Gastine) 764.
Reisfuttermehl, Verdaulichkeit f. Schafe (Kellner, Lepoutre) 908.
Resacetophenondibenzoat u. Phenylhydrazon (Henle) 960.
Resoflavin u. Acetylverb. (Herzig, Tscherne) 1428.
Resorcin, Einw. v. CO_2 (Brunner) 1406; v. J (Orlow) 1194. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526. — Kondens. mit Mellit- u. Pyromellitsäure (Silberrad) 549. — Neutralisierung (Koritschoner) 1542. — Selbstkondensation (Meyer, Marx) 1416. — Sulfurierung (Hantzsch) 1685. — Vereinig. mit Benzil (v. Liebig) 892.
Resorcindiphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Resorcindisulfosäure, K-Salz (Hantzsch) 1685.
Resorption im Darmkanal (London) 127.
Respiratorischer Stoffwechsel, siehe: *Stoffwechsel*.
Reyerit (Cornu) 1509.
Rhabarber, engl. u. französ. (Tschirch, Edner) 1803. — Wertbest. (Tschirch, Edner) 1811.
Rhamnose, Einw. v. alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 25.
Rhamnosid aus Ipomoea turpetum (Votoček, Kastner) 978.
Rhamnus cathartica, intracelluläre Einschlüsse (Tichomirow) 356.
Rhein, biolog. Unters. (Lauterborn, Marsson) 1148.
Rhetinit, opt. Aktivität (Walden) 588.
Rhinolith (Durieu) 367; (Javillier) 367.
Rhizobium leguminosarum (Greig-Smith) 1638.
Rhodanbenzoesäure u. Methylester (Friedländer) 1585.
Rhodanilidenoxynaphthochinon (Sachs, Berthold etc.) 1129.
Rhodaninsäure, subst. (Andreasch) 970; (Wagner) 971.
Rhodanverbindungen, Ausscheid. aus Blut; Bldg. in Speicheldrüsen (de Souza) 1443.
Rhodanwasserstoff, Salze, Strukturisomerie mit Nitriten (Werner) 1112.
Rhodizonsäure, Doppelsalz mit $BaCl_2$ (Henle) 717.
Rhus toxicodendron (Acree, Syme) 1802.
Ribes nigrum, äth. Öl (Schimmel & Co.) 1414.
Ricardid (Puschin) 1727.
Ricin (Osborne, Mendel etc.) 978. — Agglutination (v. Liebermann) 1750.
Ricinolsäure (Grün) 586. — Ester (Haller) 1438.
Ricinus, Eiweiß (Bruschi) 356.
Ricinusöl, Alkoholyse (Haller) 1438. — Anw. zum Nachweis v. Chloral (Covelli) 1461. — Emulsionen in W., Viscosität (Beck, Ebbinghaus) 1235. — Molekulargew. (Normann) 1208.

Ricinussamen, Isolierung des lipolyt. Fermentes (Hoyer) 646.
Riechstoffe (Charabot) 1803. — aus Pseudojonon (Haarmann & Reimer) 1608*. — der Pflanzen (Roure-Bertrand fils) 903. — mit Veilchengeruch (Maschmeyer) 196*.
Rieselfelder von Braunschweig (Beckurts, Blasius) 427.
Ringbindung, Einfl. auf die Beständigkeit von Komplexverbb. (Tschugajew) 1178.
Ringschließung, sterische Hinderung der o-Substituenten (Scholtz, Wassermann) 1122.
Roccellin, Farbe u. Ionisation (Vignon) 942.
Röhre, kalt-warme im elektr. Ofen (Nasini, Anderlini) 828.
Röntgenstrahlen, siehe: *X-Strahlen.*
Roggen, Einfluß des Düngers auf d. Samen (Sante de Grazia, Caldieri) 656; der Verunreinigungen des $NaNO_3$ (Sante de Grazia) 657. — Wasserverbrauch (v. Seelhorst) 290.
Roggenfuttermehl, Verdaulichkeit f. Schafe (Kellner, Just etc.) 908.
Roheisen, Darst. im elektr. Ofen (Cirkel) 592. — Graphitausscheidung (Heyn) 311.
Rohfaser, Best. (Matthes, Rohdich) 375; Autoklaveneinsatz (Bremer) 1658.
Rohrzucker, siehe: *Saccharose u. Gärung.*
Rohzucker, siehe: *Zucker, roher.*
Rollgerste, siehe: *Gerste u. Graupen.*
Rosanilin, Einw. v. H_2S u. Phenylierung (Lambrecht) 725.
Rosanilincarbthiole (Lambrecht) 726.
Rosanilindisulfon (Schmidlin) 845.
Rosindon u. Oxim (O. Fischer, Arntz) 122.
Rosolsäure (Schoorl) 300. — Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502. — Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670. — Verh. zu Wasser (Schoorl) 503.
Roteisenstein an d. Lahn (Hatzfeld) 1146.
Rottlerin (Telle) 48. 1333; (Thoms) 637. 1800.
Rousea glabra (Peckolt) 648.
Rubidium, Dichte (Richards, Brink) 1016. — Wrkg. auf 1 Mol. H_2O (de Forcrand) 146.
Rubidiumarseniat (Bouchonnet) 1662.
Rubidiumarsenit (Bouchonnet) 1662.
Rubidiumkupfertetrasulfid (Biltz, Herms) 1094.
Rubidiummercuride (Kurnakow, Shukowski) 1173.
Rubidiumoxyd (Rengade) 610.
Rubidiumpermanganat (Patterson) 451.
Rubidiumsilberthiosulfat, NH_3-haltiges (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Rubidiumtetrathionat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Rubidiumthiosulfat und Doppelsalze (J. Meyer, Eggeling) 1482.
Rüben, siehe: *Zuckerrüben.*
Rübenschnitzel, siehe: *Zuckerfabrikation.*
Rüböl (Normann) 1207. — Gehalt an Dierucin (Reimer) 708. — Verseifung (Fanto, Stritar) 1488.
Rührer für Flüssigkeiten u. geschmolzene Metalle u. für Flüssigk. u. Niederschläge (Leiser) 770.
Ruß, Darst. aus Teer etc. (Wegelin) 857*.
Ruthenihalogenide (Gutbier, Zwicker) 870.
Rutheniumhalogenosalze (Gutbier, Zwicker) 870.
Rutherfordin (Marckwald) 369.
Rutil, Verwachsung mit Eisenglanz (Baumhauer) 1145.

Saatgut, Beizen mit Formaldehyd (Doby) 1158. — Imprägnation (Köck) 979.
Sabinen (Semmler) 964. — Aufspalt. des Trioceansystems (Semmler) 566. — Bez. zu Terpinen (Wallach) 163. — u. Hydrochlorid (Wallach) 889.
Saccharimeter (Schönfeld) 755; (Fromme) 909. — Beleuchtungsquelle (Grossmann) 61. — Verwend. einer Quarzplatte (Baissac) 662. — Lohnsteinsches, Anw. bei Würze (Schönfeld) 1455; mit Glycerin (Goldmann) 1149.
Saccharimetergrade nach Brix, Einfl. von Invertzucker (Fribourg) 512.
Saccharin, Best. in Kakao (Van den Driessen Mareeuw) 1155.
Saccharomyces Batatae (Saito, Matzuda) 1363. — Soya (Saito) 128.
Saccharophobe Bakterien, siehe: *Bakterien.*
Saccharose (Coblentz) 604. — Best. in Osmosewasser (Andrlík, Staněk) 1757; in Zuckerprodd. (Wiechmann) 588. — Bldg. aus Raffinose (Neuberg) 1820. 1403; von Formaldehyd bei d. Verbrennung (Trillat) 630. — Dichte (Fribourg) 512. — Einfl. auf d. Wrkg. des Lichtes auf Invertin (Jodlbauer) 1340; von Salzen u. Nichtelektrolyten auf d. Inversion durch Säuren (Caldwell) 5. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf die Drehung (Grossmann) 25; von HCl u. Formaldehyd (Landini) 1320; von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1108. — Inversionsgeschwind. u. elektr. Leitfäh. (Sammis) 207. — Nachweis in Lactose (Beythien, Friedrich) 763. — Nachweis in Milch u. Rahm (Anderson) 1156; in Strychnos (Laurent) 1339. — opt. Drehung, Einw. v. bas. Bleiacetat (Bates, Blake) 1288. — Oxydation mit H_2SO_4 (Milbauer) 1457. — Verbrennungswärme (Fries) 1510. — Viscosität von Lsgg. (Pellet, Fribourg) 631. — V. in Abfallaugen der Melasseentzuckerung (Andrlík) 75. — s. auch: *Zucker.*

Sadebaumöl (Rodié) 814.
Säureanhydride, Hydrierung (Eijkman) 1617.
Säurechloride, Isolierung (H. Meyer, Turnau) 1589.
Säureester, siehe: *Ester*.
Säureheber (Grzeschik) 1878.
Säureimide, farbige, komplexe Metallsalze (Ley, Werner) 885. — ungesätt., Einw. von Alkoholaten (Piutti) 1253.
Säuren, aliphatische mit anomaler DD., ebullioskop. Verh. (Beckmann) 21. — aromatische, Darst. (Brunner) 1405. — einbasische, Bldg. aus den entspr. Alkoholen (Fournier) 1179. — Einfl. v. Salzen u. Nichtelektrolyten auf die sukroklast. Wrkg. (Caldwell) 5. — Elektrolyse v. verd. (Senter) 1804. — Giftwrkg. (Eppinger) 55. — Ionenwanderung bei natürl. Diffusion (Durrant) 442. — Konstit. und Körperfarbe (Kauffmann) 1116. — organ., Einfl. auf d. Denitrifikation (Stoklasa, Vitek) 59; Einw. auf Methylorange (Veley) 63; Mesohydrie (Oddo) 622. — Titerstellung durch Mg (Vesterberg) 1071. — ungesättigte, alicycl., Einfl. d. Äthylenbindung auf die Elektroaffinität (Abati) 886; der Sorbinsäurereihe, Überführ. in cyclische KW-stoffe (Döbner) 583. 584; Einw. von Mercuriacetat in Eg. (Leys) 1785; Geschwind. der Einw. von Br (Barrett, Lapworth) 1580. — Verteilung zwischen Geweben u. Wasser (Vignon, Mollard) 772. — siehe auch: *Mineralsäuren*.
Säurenitrile, siehe: *Nitrile*.
Safranin, Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502. — Einw. von Jod-KJ (Pelet, Gilliéron) 1259.
Safranine, symmetr. u. asymmetr., Bldg. (Barbier, Sisley) 741. 742.
Saft, siehe: *Pflanzensäfte*.
Sahne, siehe: *Rahm*.
Sajodin (Zernik) 1066.
Salazinarsäure (Zopf) 1424.
Salazininsäure (Zopf) 1424.
Salazinsäure (Zopf) 1424.
Sal-Ethyl (Zernik) 368.
Salicin (Dott) 731.
Salicyl . . ., s. auch: *Oxybenz* . . . u. *Oxyphen* . . .
Salicylaldehyd, elektrolyt. Redukt. (Law) 840. — Konstit. (Kauffmann) 1116. — Verb. mit $ZrCl_4$ (Rosenheim, Hertzmann) 1021.
Salicylaloxalessigsäure, Ester (Gault) 740.
Salicylalpinennitrolamin (Leach) 1040.
Salicylalpinylsemicarbazon (Leach) 1041.
Salicylcitraconamsäure (Piutti) 1122.
Salicylcitraconimid (Piutti) 1122.
Salicylhydroxamsäure (Marquis) 683.
Salicylmalonamsäure, Ester (Piutti) 1122.
Salicyloxamsäure, Ester (Piutti) 1122.
Salicylphthalamsäure (Piutti) 1122.
Salicylphthalimid (Piutti) 1122.
Salicylsäure, Adsorption durch Kohle (Freundlich) 441; bei äußerlichem Gebrauch der Salicylpräparate (Franceschini) 1068. — Amid, Kondensation mit Aldehyden (Keane, Nicholls) 1262. — Best. in Tomaten, Saucen etc. (Dubois) 181; im Wein (Dubois) 1708. — Cereals (Morgan, Cahen) 1790. — Derivate (Zernik) 368; (Jowett, Pyman) 1118. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Einw. von Formaldehyd (Mascarelli, Martinelli) 1322. — Ester, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — Methylester, Verseifungsgeschwindigk. (Goldschmidt, Scholz) 876. — Na-Salz, Best. (Alcock) 763; Einw. v. J (Orlow) 1194; Wrkg. auf d. Harnsäureausscheidung (Fauvel) 1701. — Synthese nach Kolbe (Brunner) 1405. — Thymolester (Scheuble) 1082. — und Ester, Verb. mit $ZrCl_4$ (Rosenheim, Hertzmann) 1021. — u. Salze als Konservierungsmittel (Wiley) 1059. — V. in Tomaten (Pellet) 654.
Salicylsalicylamid (Mc Connan) 1199.
Salicylsuccinamsäure (Piutti) 1122.
Salicylsuccinimid (Piutti) 1122.
Salicylursäure (Ruhemann) 1067.
Salimenthol (Zernik) 1065.
Salol, Überschmelzung (de Coppet) 1287.
Salpetersäure, Anion, Beweglichk. (Drucker) 1093. — Best. (Sinnatt) 308; im Boden (Gutzeit) 302. — Bldg. im elektr. Ofen (Hutton, Petavel) 1814. — Darst. aus dem atmosphär. N (Frankland) 1291; aus N-O (Westdeutsche Thomasphosphatwerke) 1558*. — D. u. Konzentration (Wagner, Rinck, Schultze) 189. — Einw. auf Al (Van Deventer) 1017. — Fällung mit Nitron (Leffmann) 372. — kathod. Redukt. durch Cu (Turrentine) 867. — Konzentr. durch Elektrolyse (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 1083*. — Mesohydrie (Oddo) 624. — Nachweis (Wagner) 666. — Salze, Dissoziationstemp. (Brill) 868; Reduktion in Most und Wein (Rossi, Scurti) 285.
Salpetersäureanhydrid (Warburg, Leithäuser) 1173. — Einw. auf Acetanhydrid (Pictet, Khotinsky) 1246.
Salpetersäuretetrabrommethylchinitrol (Zincke, Klostermann) 884.
Salpetrige Säure, Best. im W. (Haastrup) 189; (Ristenpart) 1608. — Elektroreduktion (Flaschner) 1527. — Nachweis (Wagner) 666. — Salze, Einw. von alkylschwefelsauren Salzen (Ray, Neogi)

285. 704; Strukturisomerie mit Rhodaniden (Werner) 1112.
Salvator, alkoholfreier (Hanow) 1592.
Salzablagerungen, Gehalt an Au (Friedrich) 1808. — ozeanische (Van't Hoff) 1458; Darstellungsform (Jänecke) 82. 1087.
Salzdämpfe, Ionisierung (Davidsohn) 1010.
Salze, Absorptionsspektrum in Lsgg. (Jones, Uhler) 699. 1242. — Darstellungsform von Lsgg. gleichioniger u. v. reziproken Paaren (Jänecke) 82. — der Metalle, Einw. v. Ferro- u. Ferricyankalium auf d. ammoniak. Lsgg. (Grossmann) 588; v. nasc. H bei Ggw. v. As-O-Verbb. (Vitali) 1095; von Phenylhydrazin (Pozzi-Escot) 1460; Giftigkeit, Bez. zur Wertigkeit der Metalle (Micheels) 579; komplexe, innere (Ley, Krafft) 884; lösliche, Einw. von Alkalisilicaten (Dollfus) 610. — Einfl. auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von Farbstofflsgg. (Bargellini, Mieli) 772; auf d. Inversion der Saccharose durch Säuren (Caldwell) 5; auf die Schichtenbldg. in Lsgg. (Smirnow) 1522. — Einw. von Alkylhalogenen (Wegscheider, Frankl) 1671. — elektr. Leitfähigkeit v. Dämpfen (Schmidt, Hechler) 1479. — Erstarrung u. therm. Eigenschaften von Gemischen (Plato) 1096. — Ionenwanderung bei natürl. Diffusion (Durrant) 442. — Konstit. und Körperfarbe (Kauffmann) 1116. — Leitfähigkeit und Viscosität von geschmolzenen (Lorenz, Kalmus) 1659. — Wrkg. auf Kolloide (Duclaux) 1801.
Salzsäure, siehe: *Chlorwasserstoff.*
Samarium, Abscheid. (Haitinger, v. Lang) 1019. — Atomgew. (Clarke etc.) 523. — V. im Fluorit (Urbain) 389.
Samariumverbindungen, Phosphorescenz (de Kowalski, Garnier) 1723.
Samen, Fermentrkk. des Preßsaftes (Euler) 1339. — Phosphorverbb. in reifenden (Zaleski) 1440. — siehe auch: *Keimung.*
Samenpflanzen, anaerobe Atmung (Stoklasa, Ernest etc) 744. 1275. — s. auch: *Pflanzen.*
Sammler, Elektroden aus Fe oder Fe-O-Verbb. (Edison) 1471*. — von Jungner-Edison, Vorgänge an d. Eisenelektrode (Faust) 1767.
Sand, Nachweis v. Au (Fournier) 1287.
Sandaracinolsäure (Tschirch, Wolff) 815.
Sandaracinsäure (Tschirch, Wolff) 815.
Sandaracopimarsäure (Tschirch, Wolff) 815.
Sandarak (Tschirch, Wolff) 814.
Sandboden, siehe: *Boden.*
Sanella (P.) 658.
Santalal (Semmler, Bode) 1327.
Santalen (Semmler, Bode) 1327.
Santalol (Semmler, Bode) 1327. — Ester (Chem. Fabr. v. Heyden) 1469*.
Santalolglycerin (Semmler, Bode) 1328.
Santalsäure u. Derivv. (Semmler, Bode) 1327.
Santalylchlorid (Semmler, Bode) 1327.
Santonige Säure, s.: *Oxysantogenensäure.*
Santonin, Bromierung (Klein) 1134. — Nachweis (Reichard) 996. — u. Derivv. (Wedekind) 686.
Santonindibromid (Klein) 1134.
Santoninsäure (Angeli, Marino) 1333.
Santoninsulfosäure (Wedekind) 637.
Santonsäure (Wedekind) 637. — Krystalle mit Malonamid (Wallerant) 88.
Santopinakon (Klein) 1135.
Santyl (Zernik) 1066.
Saponin, toxische Wrkg. (Bacon, Marshall) 1274.
Sapotoxin, Einw. v. Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168.
Sapozon 1450.
Sapphir, Lichtscheine (Brauns) 986.
Sarcina (Schönfeld, Dehnicke etc.) 1468. — Hamaguchiae (Saito) 128. — Nachweis (Bettges) 1858. — welche Bierkrankheiten verursacht (Miškovaleý) 836.
Saturation, siehe: *Zuckerfabrikation.*
Saucen, Best. v. Salicylsäure (Dubois) 131.
Sauerstoff, App. zur Darst. (Seyewetz, Poizat) 922. — Atomgew. (Berthelot) 606. — Best., des H (Graefe) 756. 1554; in Feuerungsgasen (Gebhardt) 1219. — Darst. (Mewes) 1470*; (Ges. f. Lindes Eismasch.) 1470*; aus Na_2O_2 (Turner) 789; (Burrows) 1092. — Dielektrizitätskonst. (Amar) 1170. — Einfl. von Radikalen auf die Komplementärvalenzen (Tschelinzew) 704. — Einw. auf HCl bei Ggw. v. $CuCl_2$ (Lewis) 73. — elektr. Entlad. im Gemisch mit verd. H (Kirkby) 1307. — elektrolytischer (Fraenkel) 381; Anw. zur Heizwertbest. (Subow) 909. — Molekularzustand (Van Laar) 861. — Oberflächenspannung von fl. (Grunmach) 1092. — Ozonisierung (Fischer, Marx) 689. — Rk. mit H, Geschwindigkeit (Rowe) 1661. — Verbrennung in H (Teclu) 1561.
Sauerstoffwasserstoffkette, elektromot. Kraft (Lewis) 73.
Scammoniaharze (Guigues) 309.
Schellack, Verfälschung (Welwart) 912.
Schichten, Bldg. in Lsgg. (Smirnow) 1522.
Schiefer, Brennen (Le Chatelier) 1361. — metamorphe (Klemm) 1281.
Schießpulver, rauchlose, von bestimmt. N-Gehalt (Intern. smokeless powder Co.) 1475*. — ungefrierbare (Vender) 1001. — Unters. von Misch- u. Abfallsäuren der Fabrikation (Mihr) 1708.

Schilddrüse, Beeinfl. durch Schilddrüsensubstanz (Peiser) 56.
Schimmelpilze, Unters. (Schouten) 1842.
Schlacke, natürl. v. Wyoming (Bastin) 1639.
Schlamm, der Abwasserklärung, Verwertung durch Vergasung (Reichle, Dost) 1646. — v. Lucca, Radioakt. (Magri) 661.
Schlangengift (Ishizaka) 1591.
Schleim, Härtung (Tunmann) 1440.
Schlempe, Anw. zur Herst. v. Cyanverbb. (Chem. Fabr. Schlempe) 1559*.
Schmelzen, Gleichgewicht u. Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235.
Schmelzpunkt, Best. (Thiele) 1138; (Dobrosserdow) 1378; bei niedriger Temp. (Guttmann) 1664. — zweiter (Brönstedt) 208.
Schmieröle, Analyse (Kissling) 514. — Flamm- u. Brennpunkt (Marcusson) 196. — Verseifungszahl (Schreiber) 998.
Schokolade (Beckurts) 287; (Dekker) 1809.
Schokoladewaren (Gerber) 846.
Schüttelvorrichtung (Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf) 601. — f. Thermostaten (Lundén, Tate) 522.
Schwarzalkali, Entfernung durch Auslaugen (Cameron, Patten) 187.
Schwarzbeer . . ., siehe: *Heidelbeer* . . .
Schwarze Körper (Féry, Millochau) 84.
Schwefel, Ähnlichkeit mit Se und Te (v. Bartal) 1306. — amorpher, fl. Isomere (Smith, Carson) 927. — App. zur Best. (Kleine) 584; (v. Nostitz, Jänkendorf) 988. — Atomgew. (Berthelot) 787. — Best., in Fe (Barraud) 988; (Dussier) 989; in Ichthyol (Hinterskirch) 1220; in Pyrit (Dennstedt, Hassler) 990; (Lunge) 1806; v. freiem (Berger) 666. 1596. — Bez. zu anderen Elementen (Thomlinson) 1170. — der Wolle (Grandmougin) 1604. — Einw. von Licht (Rankin) 1171. — Entzündungspunkt in Luft (Hill) 1305. — oktaedr. geschm., Viscosität (Beck, Treitschke etc.) 1235. — Potential gegen das Schwefelion (Loimaranta) 686. — Molekulargewicht in Nitrotoluol (v. Ostromisslensky) 334. — Refraktion von gasförm. (Amar) 788. — spez. Wärme u. Dichte (Wigand) 1007. — Umwandl. von prismat. in oktaedr. (Nernst) 688. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Verteilung in d. Nahrungsmitteln (Balland) 658. — V. v. Gasen (Moissan) 1613.
Schwefel . . ., s. auch: *Sulf* . . . u. *Thi* . . .
Schwefelantimonpentafluorid (Ruff) 391.
Schwefelfarbstoffe (Wichelhaus) 679. — aus Indophenolen und Na_2S_5 (A.-G. f. Anilinfabr.) 1763*. — blaue bis blaugrüne (Badische) 778*; rotviolette und violette (Farbwerke) 1370*. — bordeauxrote und rote bis violette (Farbwerke) 1715*. 1716*. — rötliche bis violettrötliche (Farbwerke) 779*. — rote (Schwalbe) 1468. — violette bis blaue, aus Indophenolen (Ris) 1369*. — violette bis violettblaue (Farbwerke) 779*. — siehe auch: *Sulfinfarbstoffe*.
Schwefelkohlenstoff, D. v. Mischungen mit A. u. Propylalkohol (Holmes) 18. — spez. Wärme bei tief. Temp. (Battelli) 1481.
Schwefelsäure, Anion, Beweglichkeit (Drucker) 1098. — Best. als Benzidinsulfat (Leffmann) 872; (Friedheim, Nydegger) 504. — Einw. v. H (Milbauer) 932. — Leitfäh. von Mischungen mit Sulfaten; komplexe saure Salze (Hollard) 526. — Mesohydrie (Oddo) 628. — normale (Richardson) 989. — Regenerierung v. Abfall- (Fleischer) 1558*. — Salze, Anw. zur elektrolyt. Best. der Metalle (Foerster) 62. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — Unters. nach d. Abrauchmethode (Mihr) 1708. — Viscosität v. verd. (Dunstan, Wilson) 1009.
Schwefelsäureanhydrid, Darst. mit Kiesabbr. als Kontaktsubst. (Hilbert, Bayr. Akt.-Ges.) 1082*; nach d. Kontaktverf. (Ges. d. Tentelewschen Fabr.) 431*.
Schwefelsäurefabrikation, Gloverturmprozeß (Neumann) 1291; (Lunge) 1291. — graphische Darst. des Bleikammerbetriebes (Coleman) 770. — Reinigen der SO_2 (Shields) 1162*. — Turmfüllungen (Heinz) 998; (Feigensohn) 998. — verlorene Wärme (Zanner) 998.
Schwefelverbindungen, organische, Nomenklatur (Holmberg) 1490.
Schwefelwasserstoff, App. zur Darst. (Ranwez) 608. — Darst. (Fonces-Diacon) 1012; (Wilson) 1098. — Einw. auf Basen bei tiefer Temp. (Peters) 1314; auf Metallsalze (Bruner) 694. — Gleichgew. mit NH_3 (Magnusson) 1240. — Synthese (Milbauer) 1012.
Schweflige Säure, App. zur Best. (Argyriadès) 500. — Best. im Wein (Vetere) 1640. — B. aus H_2SO_4 u. H (Milbauer) 933. — Dampfdruck u. krit. Konstanten (Briner) 211. — Mesohydrie (Oddo) 628. — Nachweis, in Graupen (Hueppe, Kržižan) 496; neben Thiosulfaten und Thionaten (Votoček) 843. — Reinigen (Shields) 1161*. 1162*. — Rolle im Wein (Seifert) 286. — krit. Temperatur (Travers, Usher) 5. — Verbb. mit Entwicklerbasen (Lumière, Seyewetz) 546.
Schweinefett, Nachweis von Cocosfett (Robin) 1518.
Schweinfurter Grün, Abkühlung (Heiduschka) 572.

Schweißeisen, Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Schwermetalle, kolloidale enthaltende Gemische (Kalle & Co.) 856*. — schwer lösl. Verbb. v. destillierbaren (Luckow) 1163*.
Scombrin (Kossel, Pringle) 123
Scopulorsäure u. Acetylverb. (Zopf) 1424.
Secretin, Anw. zur Behand. v. Diabetes (Forster) 1063; (Dakin, Ransom) 1063.
Seeerze, Bildg. u. Humusstoffe (Aschan) 1146.
Seeschildkröte, siehe: *Thalassochelys corticata.*
Seide, beschwerte, Analyse (Gianoli) 1602. — Chargenbest. auf schwarzgef. (Steiger) 1602. — Färben (Beltzer) 1603. — V. v. l-Serin (E. Fischer) 1699.
Seifen, Best. v. freiem u. kohlensaurem Alkali (Davidson, Weber) 1353. — Nachweis von Tran (Van Itallie) 192. — Titration des Gesamt- u. ungebund. Alkalis (Grélot) 1458.
Selachier, Pankreasexstirpation u. Diabetes (Diamare) 359.
Selen (Oechsner de Coninck) 145. — Ähnlichkeit mit S u. Te (v. Bartal) 1806. — Einw. v. Thionyl- u. Sulfurylchlorid (Lenher, North) 928. — elektr. Leitfähigkeit (Coste) 390. — elektr. Verh. unter dem Einfluß v. Wärme u. Licht (v. Schrott) 7. — Legierungen mit Ag (Puschin) 1726.
Selenige Säure, Einw. von Thionyl- u. Sulfurylchlorid (Lenher, North) 928. — Mesohydrie (Oddo) 628.
Selenit (Coblentz) 604.
Selennitrid (Lenher, Wolesensky) 1012.
Selenoniumbasen, aromat. (Smiles, Hilditch) 1117.
Selensäure, Hydrazinsalz etc. (Rimini, Malagnini) 86. — Mesohydrie (Oddo) 628. — NH_4-Salz (Tutton) 448.
Selensulfoxyd (Oechsner de Coninck) 145.
Selenzelle (Reinganum) 784. 1717.
Seltene Erden, s.: *Erden, seltene.*
Semibenzolderivate (Auwers) 42. — s. auch: *Alkylidendihydrobenzole.*
Senföl, s.: *Allylsenföl.*
Senföle, Einw. von Bromacetophenon (v. Walther, Greifenhagen) 1501.
Sensibilisation, optische u. Fluorescenz (Stark) 1526.
Sepiolithsäure (Fogy) 292.
Serin, opt.-akt. (E. Fischer, Jacobs) 1318. — V. v. l- in Seide (E. Fischer) 1699.
Serpentin (Fogy) 292; (Coblentz) 604.
Serum, Einw. v. Alkohol (Buglia, Simon) 1441. — Spaltung des Eiweiß durch Papain (Jonescu) 360. — Wrkg. auf d. intracellulären Fermente (Baer) 180. — s. auch: *Blutserum.*
Serumalbumin, Unterschd. v. Myoalbumin durch Philothionwasserstoff (de Rey-Pailhade) 178.
Serylserin (E. Fischer) 1699.
Sesam, Nachweis (Gerber) 846.
Sesquiterpinalkohole (Semmler) 1325.
Sesquiterpene (Semmler) 1325.
Siderit (Colomba) 581.
Sieden (Bakker) 1771.
Siedepunkt u. spezif. Wärme (Westman) 1477.
Silber, Best. v. kleinen Mengen (Friedrich) 1807. — Einw. v. galvan. Elektrizität (John) 1293. — elektrochem. Äquivalent (Van Dijk) 397. — elektrolyt. Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — Farbe der allotropen Formen; kolloidales (Gallagher) 868. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1093. — Legierungen mit Se u. Te (Puschin) 1726; mit Pd (Ruer) 150; mit Pt, elektr. Widerstand (Willows) 225; mit Pb u. Sn, mit Fe, Ni u. Co (Petrenko) 1311. 1312; mit Cu, Sn u. Pb, Dest. (Moissan, Watanabe) 702. — Lösungsdruck u. Oberflächenzustand (Fawsitt) 524. — Trennung von Cd (Jannasch, Heimann) 423. — V. in Ontario (Miller) 1509. — Wärmeausdehnung (Henning) 1564.
Silberbromid, Einw. des Hydrosols auf Farbstoffe (Lüppo-Cramer) 1098. — Löslichkeit in W. (Biltz) 1151. — Verh. bei d. Entwicklung (Sheppard, Mees) 755.
Silbercaesiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Silbercarbonat, Dissoziationstemp. (Brill) 863.
Silberchlorid, Einw. des Hydrosols auf Farbstoffe (Lüppo-Cramer) 1098. — Löslichkeit in W. (Biltz) 1151. — Schmelzen mit KCl (Shemtschushny) 868.
Silberchromat (Margosches) 11.
Silbererze, Lsg. in Chloridschmelzen (Akkumulatorenfabr.) 314*.
Silberjodid, Einw. des Hydrosols auf Farbstoffe (Lüppo-Cramer) 1098. — Leitfäh. u. thermoelektr. Kraft (Bädeker) 1567.
Silberlithiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1482.
Silbernitrat, Ionisation (Abegg, Cumming) 525. — Leitfäh. in W., CH_3OH, A., Aceton etc. (Jones, Rouiller) 87. — Löslichkeit in Nitrilen (Scholl) 1026. — Überführungszahl des Kations (Jahn) 1610. — Verbb. mit organ. Halogeniden (Scholl, Steinkopf) 457. — Vermind. d. Giftigkeit durch $Na_2S_2O_3$ (Pigorini) 1446.
Silbernitrit, Konstit. (Divers) 1097. — Lös-

lichkeit in Acetonitril (Scholl, Steinkopf) 457.
Silberoxyd, anorm. opt. Wrkg. (E. Fischer) 878. — kolloidales enthalt. Präparate (Kalle & Co.) 486*.
Silberperoxyd, Oxydation v. Benzochinon (Kempf) 31.
Silberrubidiumthiosulfat (J. Meyer, Eggeling) 1483.
Silbersalze, Einw. v. Alkyljodiden (Wegscheider, Frankl) 1675.
Silbersulfid, Leitfäh. (Bädeker) 1567. — Löslichkeit (Weigel) 794; in W. (Biltz) 1152.
Silberzahl der Butter (Lührig) 186.
Silicate, Best. von Al (Hinrichsen) 1598; von Ti (Gallo) 1600. — Pleochroismus mit bas. Teerfarbstoffen gefärbter (Cornu) 658. — saure u. alkal. Reaktion (Cornu) 1508. — Schmelzbarkeit tonerdehaltiger (Kochs) 428. — siehe auch: *Kieselsäure*.
Silicatedelsteine auf Hawaii (Elschner) 298.
Silicatschmelzen, Bldg. v. Quarz u. Tridymit (Quensel) 291. — Schmelzpunkterniedrig. (Vogt) 1216. — Unters. (Doelter) 657.
Silicide, Anw. zur Darst. C-freier Metalle etc. (Gin) 316*. — des Cu (Vigouroux) 702; (Rudolfi) 1393; (Lebeau) 1394.
Silicium, Best. in Ferrosilicium u. Metallsiliciden (Jouve) 1221. — Darst. mittels Aluminothermie (Kühne) 1474*. — Einw. v. H (Dufour) 867. — Gehalt in Ferrosilicium (Rothe) 1459. — Reinigung v. krystallis. (Vigouroux) 790. — Verh. beim Erzfrischen (Naske) 1230.
Siliciumcalciumcarbid, kryst. (Guertler) 1518*.
Siliciumcarbid, Anw. zu geformten Körpern (Gebr. Siemens & Co.) 1002*.
Siliciumchlorid, Darst. (Fraenkel) 1011. — Einw. auf Cr (Vigouroux) 935.
Siliciumfluorid, Best. (Hileman) 65.
Siliciumoxyd als Grundstoff für Farben (Potter) 1764*.
Siliciumverbindungen, organische (Kipping) 1192.
Sinigrin, Einw. v. Enzymen u. Darmbakterien (Gonnermann) 168.
Sirup (Fribourg) 495. — Best. d. organ. Subst. (Pellet) 510.
Sitosterin (Windaus, Hauth) 330.
Skatol, Best. u. Trennung v. Indol (Herter, Foster) 70. — Einw. v. Chlf. (Ellinger, Flamand) 348; (Plancher, Ponti) 1186. — Farbrkk. mit Kohlehydraten (Weehuizen) 184. — Glyoxylsäurerk. (Dakin) 910.
Sklererythrin (Fernau) 1273.
Smilacina racemosa u. bifolia, Frucht (Eldredge, Liddle) 1750.
Soda, Darst. nach dem Ammoniakverf. (Schreib) 381; (Jurisch) 428. 515. 999; (Ost) 1359; System Honigmann (Jurisch) 1080; System Pollaczek (Jurisch) 1762; Bldg. von Estrichgips (Rohland) 139; (D'Ans) 1160. — feinkrystallisierte (Ostermaier) 1605*. — Kaustisierung (Wegscheider) 1015.
Soja, Darst. u. Mikrobiologie (Saito) 127.
Sojabohnen, Wrkg. v. $NaNO_3$ u. Impferde (Stutzer) 1279.
Solanin, aus Solanum sodomaeum (Oddo, Colombano) 169. — Best. u. Gehalt in Kartoffeln (v. Morgenstern) 903. — Entsteh. in Kartoffeln (Weil) 1058. — Nichtvork. im Tabaksamen (Scurti, Perciabosco) 282.
Sonne, Wärmestrahlung (Féry, Millochau) 84.
Sonnenblumenöl, Verw. zu Firnis (Petrow) 314.
Sonnenlicht, siehe: *Licht*.
Sophol (Zernik) 1066.
Sorbierit (Bertrand) 1665.
Sorbit, Bldg. (Neuberg, Marx) 1321.
Sorbose, Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107.
Speichelverdauung, Einfl. der Neutralsalze (Patten, Stiles) 489.
Spektralanalyse (Exner) 989. — Trennung v. Farbstoffen (Lehmann) 861.
Spektrallampen (Beckmann) 782. 1233.
Spektrallinien, Struktur feinster (v. Baeyer) 1481.
Spektralphotometer (Holborn, Valentiner) 84. 1239; (Twyman) 1374.
Spektren, des Lichtbogens (Beckmann) 209. — siehe auch: *Bandenspektrum*, *Phosphorescenzspektrum*.
Spektroskop (Löwe) 1610.
Spektroskopie, bei hoher Temp. u. von vulkan. Prodd. (Nasini, Anderlini) 372.
Spezialstahl (Soliman) 1292.
Spezifische Wärme, siehe: *Wärme*.
Spiegelkondensor zur Sichtbarmachung ultramikr. Teilchen (Reichert) 784.
Spinell, kryst. (Guertler) 1518.
Spinnstoffe (Massot) 1557.
Spirituosen, Analyse (Rocques) 1289. — Best. höherer Alkohole (Bedford, Jenks) 1708. — Unters. (Mann, Stacy) 1642. — siehe auch: *Branntwein*.
Spiritus, aus d. Fleisch der Kaffeebohne (Pique) 1602. — Denaturierung mit Alkoholen (Duchemin) 1080. — Denaturierungsmittel (Breda) 1002*; Nachw. (v. Buchka) 912.
Spiritusfabrikation (Heinzelmann) 1768. — Hefe (Fritsche) 918*.
Spiritusindustrie (Rüdiger) 311.
Spirituspräparate, Industrie (Rüdiger) 311.

Spongien, Kiesel- u. Kalknadeln (Bütschli) 1138.
Sporen, chem. Wrkg. (Effront) 834.
Sprengstoffe (Hermann) 919*. — mit Eisencyan (Roburitfabrik Witten) 439*. — mit Trinitrotoluol (Rudeloff) 1001. — ungefrierbare (Vender) 1001. — Unters. v. Misch- und Abfallsäuren der Fabrikation (Mihr) 1708.
Spritzflaschen, Gestell 1657.
Squamatsäure (Zopf) 1425.
Stachelbeersaft (Thamm, Segin) 984.
Stärke (Bloemendal) 176. — Best. (v. d. Heide) 1455; durch Polarisation (Lintner) 1078; in Gerste (Wenglein) 1357. — enzymatische Verzuckerung (Van Laer) 946. — kolloidale Eigenschaften (Fouard) 1029. — lösliche (Wotherspoon) 1295*. — ultramikroskopische Unters. der Körner (Gaidukov) 643. — Verb. mit Formaldehyd (Blumer) 383*. — Verh. im Organismus (Moscati) 415. — Widerstand gegen Gerstenauszug (Wolff, Fernbach) 1339. — siehe auch: *Amyl* ....
Stärkesirup, Nachweis v. Gelatine (Vamvakas) 1706.
Stahl, Best. des Cr (Hannack) 992; des S (Barraud) 988; des W (v. Knorre) 993. — Darst., im elektr. Ofen (Gin) 1712*; unmittelbar aus Erz (Osten) 1711*. — Einfluß, der Säurebeize auf Stäbe (Baker, Lang) 770; von Cu (Dillner) 592. — elektrom. Kraft (Fawsitt) 524. — Kleingefüge (v. Jüptner) 1556. — Martinprozeß (Naske) 1230. — Ni, Si, Mn etc. haltiger (Soliman) 1292. — siehe auch: *Eisen*.
Stahlwässer, Analyse (Ahlum) 843.
Stann ...., siehe auch: *Zinn* ....
Stannichlorid, Verb. mit N_4S_4 (Davis) 228. — wasserfreies (Heermann) 999.
Stannisulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Stannosalze, Oxydation bei Ggw. v. V_2O_5 (Naumann, Moeser) 1025.
Stannosulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Statuetten, ägyptische, aus Sandmasse (Le Chatelier) 1361.
Staub, gefährlicher (Peckham) 1604.
Stearinsäure (Grün) 588. — Methylester (Haller, Youssoufian) 421. — Santalolester (Chem. Fabr. v. Heyden) 1469*. — Trennung von Palmitinsäure (Charitschkow) 1788.
Stearodilaurin (Grün, Schacht) 1779; (Grün, Theimer) 1781.
Steatit (Le Chatelier) 1361.
Steine, emaillierte ägypt. (Le Chatelier) 1361. — aus einer Nasenhöhle, siehe: *Rhinolith*.
Steinkohlen, Bldg. von NH_3 bei der trockenen Dest. (Mayer, Altmayer) 853. — Verhalten zu Jod u. H_2SO_4 (Hart) 190.
Steinnuß, Nachw. in Mehl (Bertarelli) 1641.
Steinsalz, Pleochroismus durch Druck (Cornu) 1145. — s. auch: *Natriumchlorid*.
Stere (Traube) 923. — der Refraktion (Traube) 785.
Stereoisomerie, bei fünfwert. asym. N-Atom u. asym. C-Atom (Scholtz, Wassermann) 972. — u. Absorptionsspektrum u. opt. Drehung (Stewart) 1181.
Sterische Hinderung, siehe: *Hinderung*.
Sterne, V. v. Eu (Lunt) 1723.
Stickoxyd, Einw. v. C_2H_2 (Angelucci) 213. — Ferroverbb. (Manchot, Zechentmayer) 608. — thermische Bldg. (F. Fischer) 445; Bildungsbeziehung zu O_3 u. H_2O_2 (F. Fischer, Marx) 85. 689. 1170.
Stickoxyde, Darst. (Birkeland) 915*; durch Luftverbrennung u. Analyse (Grau, Russ) 1171; durch stille Entladung von Luft (Warburg, Leithäuser) 1173; mittels Wechselstrom (Atmospheric Products Co.) 432*.
Stickstoff, Absorption in W. u. wss. Lsgg. v. Glucose etc. (Hüfner) 446. — Assim. durch niedere Organismen (Heinze) 744; durch Pilze (Raciborski) 1504. — asym. (Wedekind, Fröhlich) 335. 1251. 1252. 1739; (Scholtz, Wassermann) 972. — Atomgew. (Clarke etc.) 523; (Berthelot) 606. 787. — Ausatmung v. freiem durch den Organismus (Krogh) 488. — Ausscheid. durch d. Haut (Schwenkenbecher, Spitta) 832. — Best., Destillationsaufsatz (Bloch) 781; nach Kjeldahl (Pescheck) 308; Laugenheber u. Hg-Pipette (Durig) 1752. — Bindung oder Umwandlung durch Bakterien mit autotropher Lebensweise (Kaserer) 652. — der Atmosphäre, elektrotherm. Verbrennung (Howles) 1647; (Guye) 1647; Verwert. f. d. Industrie (Frankland) 1291. — Einfluß im Eisen (Braune) 593. — Einw. auf C (Berthelot) 1111; auf CaC_2 (Bredig) 1095. — elementarer, Anteilnahme am Stoffwechsel (Leo, Oppenheimer) 133. — Fixierung durch knöllchenbildende Bakterien (Greig-Smith) 1638. — Grenzkurve (Happel) 1375. — Inversionstemp. der Joule-Kelvinschen Erscheinung (Olszewski) 1482. — Oberflächenspannung von fl. (Grunmach) 1092. — Oxydation durch stille Entladung in Luft (Warburg, Leithäuser) 1173. — Rk. mit Erdalkalicarbonaten u. C (Kühling) 610. — Reaktionsfäh. mit Mg (König) 1011. — Spektrochemie (Schmidt) 1676. — Thermochemie; Konstit. der O-Verbb. (Thomlinson) 690.
Stickstoffbindende Bakterien, siehe: *Bakterien*.
Stickstoffkalk, als Düngung f. Zuckerrüben

(Strohmer) 1451. — Lagern (v. Feilitzen) 1466.
Stickstoffperoxyd, Dampfdichte (Brill) 862. — Darst. aus N und O (Westdeutsche Thomasphosphatwerke) 1558*.
Stickstoffsulfid, Einw. auf Metallchloride (Davis) 223.
Stickstoffthermometer (Holborn, Valentiner) 84. 1239.
Stickstoffverbindungen, cyclische, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 387. — Einfl. auf die Gärfähigkeit der Hefe (Pringsheim) 417.
Stickstoffwasserstoffsäure (Dennis, Isham) 789. 1014. — Derivate u. Best. (Dennis, Isham) 930. — Einw. der Äther auf Organomagnesiumverbb. (Dimroth) 90. — Salze als Explosivstoffe (Darapsky) 1001.
Stigmasterin u. Derivate (Windaus, Hauth) 329.
Stigmasterinacetattetrabromid (Windaus, Hauth) 330.
Stigmasterinchloridtetrabromid (Windaus, Hauth) 330.
Stilben, Bldg. (Mascarelli) 34. — Einw. von Br (Bauer, Moser) 1128.
Stilbenfarbstoffe (Green, Crosland) 257.
Stilbengelb, Redukt. (Green, Crosland) 257.
Stoffwechsel, Anteilnahme v. elementarem N (Leo, Oppenheimer) 183. — bei Gallenfistel (Shafter) 837. — bei Osteomalacie und Kastration (Crudden) 838. — der Carnivoren, Verh. der Amidsubstst. (Lehmann) 127; (Völtz) 127; (Kellner) 577. — Einfl. von Aminosäuren (Willcock, Hopkins) 416. — respiratorischer nach ermüdender Arbeit (Porges, Přibram) 1343. — u. Nieren (Bainbridge, Beddard) 979. — V. v. Gleichgewichtszuständen (Ehrström) 360. — siehe auch: *Nucleinstoffwechsel*, *Verdauung*.
Stopfen aus Gummi (Göckel) 919*.
Storaxzimtsäure (Erlenmeyer, Barkow etc.) 963.
Stovain, Wrkg. auf Nervenstämme (Läwen) 182.
Strahlen, Geschwind. der von Kanal- und Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten (Füchtbauer) 606. — kontinuierliche im Funkenspektrum von Metalloiden u. Metallen (Hartley) 525. — thermisch inhomogene (Stark, Kinoshita) 219. — v. d. Anoden ausgehende (Gehrcke, Reichenheim) 687. — von posit. Elektrizität (Thomson) 1768. — siehe auch: *Anodenstrahlen*.
α-Strahlen, Geschwind. u. Energie (Rutherford) 451. — von Radiotellur, Absorption in Metallen (Meyer) 1013. — Zerstreuung in Metallen (Kučera) 1094. — siehe auch: *Radium*, *Radiotellur etc.*
γ-Strahlen, Absorption (Eve) 1176.
X-Strahlen, Energie und Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen (Carter) 926. — Spektrum (Adams) 868.
Streptokokken (Levy) 1211. — u. Bakterien der Milchsäuregärung (L. Müller) 885.
Stroma der roten Blutkörperchen (Piettre, Vila) 284.
Stromdichte v. vagabundierenden Strömen im Erdreich (Haber, Liese) 83.
Strontium, Trennung v. Ba u. Ca (Caron, Raquet) 507; (Baubigny) 1221. — Nachweis mittels Jodaten (Benedict) 67. — Wrkg. auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146.
Strontiumcarbid, Lösungsfähigkeit für C (Kahn) 931.
Strontiumcarbonat, Dissoziationstemp. (Brill) 863. — Einw. von C u. N (Kühling) 611.
Strontiumchlorid, Erstarr. mit SrF_2 (Plato) 1096. — Lösungsvermögen für SrO (Arndt) 696.
Strontiumchromat (Caron, Raquet) 508.
Strontiumfluorid, Bandenspektrum (Rösch) 396. — Erstarrung mit $SrCl_2$ (Plato) 1096.
Strontiumhaloide, Bandenspektren (Olmstedt) 146.
Strontiumoxyd, Löslichkeit in $SrCl_2$ (Arndt) 696.
Strontiumpermanganat (Patterson) 451.
Strontiumsulfat, V. in d. Skelettsubst. v. Radiolarien (Bütschli) 1189.
Strüverit (Zambonini) 1347.
Struktur, s.: *Konstitution* u. *Krystalle, Struktur*.
Strychnin, Best. mit HNO_3 (Webster) 1079; (Gordin) 1079.
Strychninoxyd (Ornstein) 1269.
Strychnos nux vomica etc., V. v. Saccharose u. Glucosiden (Laurent) 1339.
Stuckgips, siehe: *Calciumsulfat*.
Styrolene, opt. Verh. (Klages) 1742.
Styroljodhydrin u. Isomeres (Tiffeneau) 1578.
Sublimat, siehe: *Mercurichlorid*.
Sublimation, App. (Kempf) 33; (Skworzow) 1005. — Einfluß von Licht (Alefeld) 387.
Sublimatpastillen, Wertbest. (Rupp) 305.
Sublimatverbandstoffe, Wertbest. (Rupp) 305.
Substitution, metallische (Vandevelde) 1392.
Succin . . ., siehe auch: *Bernstein* . . .
Succindialdehyd u. Derivv. (Harries, Krützfeld) 18.
Succinylhydroxylamin (Johnsen) 1588.

Sulfaminobenzoesäure, siehe: *Saccharin.*
Sulfaminsäure, Tolyl-, Xylyl- etc. -Derivv. (Seyewetz, Bloch) 1792.
Sulfanilsäure, Adsorption d. Kohle(Freundlich) 441. — Affinitätskonstante (Veley) 403. — Cersalz (Morgan, Cahen) 1789.
Sulfhydrylbenzimidazol (Kym) 1631.
Sulfide, aromat., Darst. (Mauthner) 29. — von Metallen, Fällung (Bruner) 694; (Padoa, Cambi) 933; u. Lösung (Baubigny) 145. — Löslichkeit (Weigel) 794.
Sulfinbasen, aromatische (Kehrmann, Duttenhöfer) 29.
Sulfinfarbstoffe, gelbe (Cassella) 1371*. — siehe auch: *Schwefelfarbstoffe.*
Sulfinsäuren, Derivv. mit Cellulose (Knoll & Co.) 773*.
Sulfitcellulosefabrikation (Morterud) 1475*.
Sulfo, Wrkg. als Fluorogen (Kauffmann) 1115.
Sulfo . . ., siehe auch: *Thio* . . .
Sulfocyan . . ., siehe: *Rhodan* . . .
Sulfogenol 580.
Sulfoniumjodide, Einw. v. Cl (Werner) 244.
Sulfophenylnaphthimidazoldisulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Sulfophenylnitrophenylnaphthodihydrotriazindisulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Sulfophenyloxynaphthimidazolsulfosäure (Akt.-G. f. Anilinfabr.) 1084*.
Sulfosäuren, aromatische, Anw. zum Löslichmachen von Phenolen (Friedländer) 1650*. — Mesohydrie (Oddo) 628. — Salze, Darst. mittels Alkalisulfiten u. Ester, Darst. aus Silbersulfit (Wegscheider, Frankl) 1674.
Sulfurylchlorid, Bildungswärme (Thomlinson) 1306. — Darst. (Fränkel) 1011. — Einw. auf $AlCl_3$ (Ruff) 148.
Sumach, Catechingerbstoffe (Nierenstein, Webster) 1601. — Bewertung des Extraktes (Wislicenus) 848.
Sumpfbutter (Radcliffe, Maddocks) 841.
Sumpferze, Bldg. u. Humusstoffe (Aschan) 1146.
Superoxydase des Blutes (Ewald) 649.
Superoxyde, siehe: *Peroxyde.*
Superphosphate, Best. d. freien Säure (Van Dormach) 1455. — Einfl. von Kalk- u. Magnesiadüngung (Westhauser, Zielstorff) 907. — Veränd. durch Druck (Spring) 1383.
Superposition, s.: *Übereinanderlagerung.*
Suspensionen (v. Smoluchowski) 203. 1374.
Sylvin, Pleochroismus durch Druck (Cornu) 1145.
Syntonin, aus Rindfleisch, Aminosäuren (Abderhalden, Sasaki) 1547. — B. bei der Eiweißverdauung (Grimmer) 182. 1343.
Syringin (Vintilesco) 902.
Systeme, kondensierte, Wärmeentw. und maximale Arbeit (Nernst) 687. — ternäre, Erstarrung (Stoffel) 1311; krit. Lösungstemp. (Timmermans) 1008.

Tabak, als Ursache des V. v. Pyridinmethylchlorid im Harn (Kutscher, Lohmann) 1058. — Entnicotinisierung (Liebig) 919*. — nicht flüchtige Säuren (Tóth) 1465. — Nicotingeh. v. südafrik. (Mc Crae) 580. — V. von Allantoin im Samen (Scurti, Perciabosco) 282.
Tabakrauch, Best. v. CO (Tóth) 676.
Tänit (Smith) 1754.
Talk (Coblentz) 604. — auf Gerste u. Graupen (Hueppe, Křižan) 496.
Tamari (Saito) 128.
Tanaceton, Aufspalt. des Trioceansystems (Semmler) 566.
Tannin, Best. im Quebracho (Etchegorry) 590. — Konstit. (Dekker) 36; u. Acetylverb. (Nierenstein) 1034. — Schutzwrkg. auf Tonsuspensionen (Fickendey) 283.
Tannisol 580; (Zernik) 1065.
Tannoform (Merck) 141*. — siehe auch: *Methylenditannin.*
Tantal, Atomgew. (Clarke etc.) 523. — Best. neben Ti (Warren) 761. 1153.
Tantalit, Einw. v. KOH; Bldg. v. Gasen (Chabrié, Levallois) 60.
Tartrazin, Trennung v. Eosin (Lehmann) 861.
Taurocholsäure, Na-Salz u. Pneumo- u. Streptokokken (R. Levy) 1211.
Tautomerie (Acree) 1262. — bei Benzimidazolen (Fischer) 1052. — Dynamik (Sidgwick, Moore) 1332. — s. auch: *Metoxazontautomerie.*
Tebecidin 581.
Teclubrenner, s.: *Brenner.*
Tee, Kohlehydrate der Blätter (Maurenbrecher, Tollens) 54.
Teer aus Braunkohlen (Graefe) 1603; Reinig. mit H_2SO_4 (F. Schwarz) 77*.
Teeröl, Nachweis nach Valenta (Graefe) 1813. — V. v. Octan (Ahrens) 1700.
Teig aus Mehl, Gärung (Teichert) 363.
Teigwaren, Farbzusatz (Fresenius) 844. — Nachweis von Farbstoffen mit CCl_4 (Vetere) 1359.
Tellur, Atomgew. u. elementare Natur (Norris) 445. — Legierungen mit Ag, Cu, Pb u. Sn (Puschin) 1726. — Stellung im period. System (Gutbier, Flury) 1087. — V. kontinuierl. Strahlen im Funkenspektrum (Hartley) 525.
Tellurdioxyd (Norris) 445.
Temperatur, Einfl. auf d. Absorption des Lichtes (Houstoun) 210. — hohe, u.

Dissoziation (Van Laar) 442. — kritische (Traube) 1376; Theorie (Travers, Usher) 4; (Young) 5; u. Volumen (Traube) 923. — Regulierung (Villiers) 1373. — tiefe, Anw. zum Trocknen u. zur Dest. im Vakuum (d'Arsonval, Bordas) 81. — u. Absorptionsspektrum (Becquerel) 1090. — u. Dampfdruck (Baume, Tsakalotos) 1092. — u. spezifische Wärme (Dalton) 1378.
Temperaturkoeffizient chem. Rkk. (Trautz) 209.
Tephrosal (Hanriot) 646. 1057.
Tephrosia Vogelii (Hanriot) 646.
Tephrosin (Hanriot) 646. 1056. 1345.
Terbium, Atomgew. (Clarke etc.) 523. — V. in Fluorit (Urbain) 389.
Terebinsäure u. Ester (Simonsen) 814. 1202.
Terephthalaldehyd, Kondens. mit Ketonen (v. Lendenfeld) 341.
Terephthalsäure, Absorptionsspektrum (Hartley, Hedley) 1324.
Ternäre Systeme, Gemische s.: *Gemische*.
Terpenalkohole, Best. in äth. Ölen (Boulez) 675. — tertiäre, Veresterung (Boulez) 1154.
Terpene (Rochussen) 109. 1040; (Wallach) 160. 1746; (Kay, Perkin) 343. 1412; (Semmler) 566; (Perkin, Tattersall) 1408. — antisept. Wrkg. (Kobert) 419. — bi- u. tricyclische (Semmler) 1325. — Verteilung in den Pflanzen (Perotti) 1341.
Terpentinharz, Best. in Harzen, Papier etc. (Rebs) 997.
Terpentinöl (Schumm) 672. — Suspension in verd. Alkalien (Whitney, Straw) 1793. — Viscosität (Glaser) 1563.
Terpenylsäure, Synthese u. Ester (Simonsen) 814. — u. Ester (Simonsen) 1202.
Terpin (Wallach) 162. — Synthese (Kay, Perkin) 1412.
Terpinen (Semmler) 567. 964. — u. Derivv. (Wallach) 160. — Vork. in Elemi (Clover) 1794.
Terpinendihydrochlorid (Semmler) 567. — Nachweis neben Dipentendihydrochlorid (Wallach) 163.
Terpinennitrosit (Wallach) 164.
Terpinenol aus Majoranöl (Wallach, Bödecker) 891.
Terpinenterpin (Wallach) 888; (Wallach, Bödecker) 891.
Terpineol (Wallach) 162. 164.
Terpinhydrat (Wallach, Bödecker) 891.
Terpinolen, Vork. in Elemi (Clover) 1794.
Tertiärbutyl . . ., siehe: *Butyl* . . .
Tetanus des Herzens (Bornstein) 576.
Tetraäthylammoniumjodid (Walden) 1380. — Dissoziationswärme (Walden) 1612. — Einw. v. Cl (Werner) 245.
Tetraäthyldiaminopropanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1365*.
Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinol, Oxalat, siehe: *Brillantgrün*.
Tetraaminodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Tetraaminotetraoxyindanthren (Scholl, Mansfeld) 731.
Tetraaminotetraphenyläthan (Montagne) 477.
Tetraaminotruxillsäure u. Derivv. (Jessen) 248.
Tetrabrombenzochinon, Addition von Alkoholen (Jackson, Mc Laurin) 807.
Tetrabrombrenzkatechin (Praxmarer) 812.
Tetrabrombutyraldehyd (Freundler) 1180.
Tetrabromchinonmethid, siehe: *Tetrabrommethylenchinon*.
Tetrabromcyclooctan (Willstätter, Veraguth) 1188.
Tetrabromdiazobenzol, Einw. des Lichts (Orton, Coates) 1081.
Tetrabromdiketopenten (Henle) 959.
Tetrabromisosafrol (Hoering) 1254.
Tetrabromkresol, Acetylverb. u. Pseudobromid (Zincke) 804. — Carbonat (Zincke, Suhl) 240.
Tetrabromkresorcin (Luther) 547.
Tetrabrommethylchinitrol (Zincke, Klostermann) 883.
Tetrabrommethylchinol, Acetylverb. u. Anilid (Zincke, Klostermann) 884.
Tetrabrommethylenchinon (Zincke, Klostermann) 884.
Tetrabrommethylphthalid (Gabriel) 556.
Tetrabromoxybenzylalkohol u. Diacetylverb. (Zincke) 805.
Tetrabromoxybenzylmethyläther u. Acetylverb. (Zincke) 805.
Tetrabromoxytoluylsäure, Acetyl-, Methoxyverb. u. Perbromid (Zincke) 811.
Tetrabromphenol (Bamberger, Kraus) 466; (Orton, Coates) 1081.
Tetrabromphenolphthalein u. chinoider Diäthyläther (Meyer, Marx) 1414.
Tetrabromtolyläther (Cook) 545.
Tetrabromtrioxyxanthylbenzolcarboxylactondicarbonsäure (Silberrad) 549.
Tetrabromtrioxyxanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 549.
Tetrachlorbenzochinon (Jackson, Mac Laurin) 716.
Tetrachlorbenzopinakolin (Montagne) 475. 477.
Tetrachlorbenzopinakon (Montagne) 476.
Tetrachlorkohlenstoff, Anw. zur Extraktion (Chem. Fabr. Griesheim) 1711; zum Nachweis v. Farbstoffen in Teigwaren (Vetere) 1359. — Einw. auf Gußeisen (Bolis) 75. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Volumen gelöster Stoffe (Lumsden) 1088.
Tetrachlorkresorcin (Luther) 547.

Tetrachlornitroanilin, Acetylverb. (Badische) 197*.
Tetrachlorphenylendiamin (Badische) 197*.
Tetrachlortetraphenyläthan (Montagne) 475.
Tetradioxytritanäther (v. Liebig) 893.
Tetradioxytritanessigsäuretriäther (v. Liebig) 893.
Tetradioxytritanol, Derivate (Äther) (v. Liebig) 892. 893. 894.
Tetradioxytritanolessigsäure (v. Liebig) 895.
Tetradioxytritanoltriäther, Dianhydrotetraacetylverb. (v. Liebig) 895.
Tetradioxytritanonoläther (v. Liebig) 894.
Tetradioxytritanonoldiätheranhydrid (v. Liebig) 894.
Tetraedrit (Colomba) 582.
Tetrahydro..., siehe auch: *Cyclohexen*...
Tetrahydrobenzoesäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Tetrahydrocarvestrendiol u. Anhydrid (Perkin, Tattersall) 1409.
Tetrahydrocarvylamin (Wallach) 888.
Tetrahydrodioxydimethylanthrachinon, s.: *Chrysorhapontin*.
Tetrahydroindanthren, siehe: *Dihydroanthrachinonazin*.
Tetrahydromethoxychrysophanol (Tschirch, Edner) 1303.
Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon, siehe: *Chrysopontin*.
Tetrahydromethylfuran (Padoa, Ponti) 570.
Tetrahydronaphthalin, katalyt. Reduktion (Ipatjew) 1721.
Tetrahydronaphthochinon (Willstätter, Parnas) 1497.
Tetrahydrophthalsäure u. Anhydrid (Abati) 886. 887.
Tetrahydrotoluchinaldin, opt. Spaltuug (Beck, Pope) 1186. — u. Derivate (Pope, Beck) 1434.
Tetrahydrotoluylsäure (Perkin, Tattersall) 566.
Tetrajodpyrroltri- u. -tetrachlorid (Werner) 245.
Tetrajodtrioxyxanthylbenzolcarboxylactondicarbonsäure (Silberrad) 549.
Tetrajodtrioxyxanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 550.
Tetraketopiperazin u. Derivate (de Mouilpied, Rule) 1206.
Tetramethoxybenzhydrol (v. Kostanecki, Tambor) 262; (König, v. Kostanecki) 264. — s. auch: *Leukoveratroylveratrol*.
Tetramethoxybenzophenon (v. Kostanecki, Tambor) 262. — u. Oxim (Perkin, Weizmann) 407. — s. auch: *Veratroylhydrochinon- u. resorcindimethyläther u. Veratroylveratrol*.
Tetramethoxydiphenylphthalid (Perkin, Weizmann) 407.
Tetramethoxynaphthalin (Perkin, Weizmann) 407.
Tetramethyläthylen (Henry) 1487.
Tetramethyläthylenoxyd, Umlagerung in Pinakolin (Delacre) 455.
Tetramethylammoniumformiat (Piccinini) 651.
Tetramethylammoniumjodid, Einw. v. Cl etc. (Werner) 245.
Tetramethylarsoniumjodid (Bürgi) 152.
Tetramethyldiaminobenzhydrol, Einw. auf Methylenderivate (Fosse) 1696. — Leukobase mit Xylol (Anilinfarbenf. Geigy) 776*.
Tetramethyldiaminobenzhydrylacetessigsäure, Ester (Fosse) 1696.
Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton (Fosse) 1697.
Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoylessigsäure, Ester (Fosse) 1696.
Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure u. Ester (Fosse) 1697.
Tetramethyldiaminodiphenylketon, Einw. v. Resorcin (Meyer, Pfotenhauer) 1416.
Tetramethyldiaminodiphenylpropionsäure (Fosse) 117. 478. 1697.
Tetramethyldiaminopropanol, Nitro- u. Aminobenzoylverb. (Farbwerke) 1365*.
Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen (Willstätter, Goldmann) 45.
Tetramethyldiaminotetraphenyläthylendisulfosäure (Willstätter, Goldmann) 46.
Tetramethyldiaminotetraphenyläthylenglykol (Willstätter, Goldmann) 45.
Tetramethyldiaminoxanthon, Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.
Tetramethyldichlormethyloxydihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Tetramethyldicyandihydrophthalsäure (Guareschi) 459.
Tetramethylfructose (Purdie, Paul) 1250.
Tetramethyliumplatincyanür (Milbauer) 1186.
Tetramethylmethylfructosid (Purdie, Paul) 1250.
Tetramethyltricarballylsäure (Henstock, Sprankling) 1401.
Tetramethyltrimethylenimin, Jodmethylat u. -äthylat (Kohn) 1334.
Tetramethyltrinitrodiphenylamin (Blanksma) 464.
Tetramorphismus (Allen, Wright, Clement) 749.
Tetranitrodianilinodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Tetranitrodichlordiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Tetranitrodioxydiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Tetranitrodiphenylsulfid (Hinsberg) 468.

Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin (Scholl, Mansfeld) 731.
Tetranitrotetraphenyläthan (Montagne) 477.
Tetranitrotruxillsäure u. Ester (Jessen) 248.
Tetraphenyläthan (Montagne) 477; (Kohler) 560;* (Tschitschibabin) 724.
Tetraphenyläthylen (Schmidlin) 257. — u. NH_2-Derivv.; Bldg. aus Benzophenonen (Willstätter, Goldmann) 44.
Tetraphenylaminobutandiol und Derivate (Paal, Weidenkaff) 333.
Tetraphenylenbernsteinsäure, Methylester (Johnsen) 1588.
Tetraphenylharnstoff (Claessen) 143*.
Tetraphenylmethan (Tschitschibabin) 724.
Tetraphenyltrimethylcyclohexanon (Kohler) 1540.
Tetrapol (Erban) 382.
Tetrapropylammoniumjodid (Walden) 1380.
Tetraresorcinmellitein, siehe: *Hexaoxydixanthylbenzoltetracarbonsäure.*
Tetrathiocarbamidkaliumjodid (Werner) 334.
Tetrathionsäure, Potential gegen Thiosulfat (Loimaranta) 686.
Tetrazin (Curtius, Darapsky etc.) 642. 1027. 1270.
Tetrazindicarbonsäure (Curtius, Darapsky etc.) 642. 1027. — Amid (Curtius, Darapsky etc.) 23. — Hydrolyse (Curtius, Darapsky etc.) 1270.
Tetrazol, Ag-Verb. u. Benzoylierung (Heller) 739.
Tetrazolin (Curtius, Darapsky etc.) 1027.
Tetroncarbonsäure u. Derivate (Benary) 1249.
Tetronsäure (Benary) 1249.
Textilindustrie, Enteisenung des W. (Welwart) 1359.
Thalassochelys corticata, Blutfarbstoff (Bardachzi) 170.
Thalleiochinolin, siehe: *Dichinolylindaminammoniak.*
Thalleiochinreaktion (Fühner) 673.
Thallium, Best. (Hawley) 1754. — und Drehung d. Weinsäure (Přibram) 1402. — Legierungen mit Bi (Chikashigé) 149; mit Pb (Lewkonja) 941; mit Pb u. In (Kurnakow, Puschin) 1243; mit Zn (v. Vegesack) 620.
Thalliumaluminat (Hawley) 1755.
Thalliumbromid, Löslichkeit in W. (Biltz) 1151.
Thalliumsalze, Anw. zur Trennung von Mineralien (Clerici) 1350.
Thalliumsulfid (Hawley) 319.
Thallochlorid, Wrkg. bei der Chlorierung organ. Verbb. (Thomas) 714.
Thebain, Derivate (Freund) 1232*.
Thee, Theer siehe: *Tee, Teer.*
Theobromin, Affinitätskonst. (Wood) 541.
— Verb. mit Natriumanisat (Sztankay) 1806.
Theolactin 581.
Theophyllin, Affinitätskonst. (Wood) 541.
Thephorin (Zernik) 1066.
Therapeutische Neuheiten (Rabow) 1064.
Thermalquellen, -wässer, siehe: *Quellen, Wasser.*
Thermodynamik (Abel) 788. — der Flüssigkeitsketten (Henderson) 1768. — Hypothese v. Nernst u. Koppsches Gesetz (Jüttner, Sackur) 1091. — inhomogener Gemische (Bose) 1091. 1305.
Thermoelemente, Konstanz (White) 1086.
Thermometer, Ablesung (Zeller) 921. — aus Quarzglas bis 900° mit Widerstand (Haagn) 1298. — mit Widerstand für Fiebertemp. (Bruger) 202. — siehe auch: *Stickstoffthermometer.*
Thermostat (Magnusson) 1241. — Schüttelvorrichtung (Lundén, Tate) 522.
Thioacetyldisulfid (Houben, Pohl) 1489.
Thioanisol (Mauthner) 30.
Thiobenzanilid, Ag-Salz und Benzoylverb. (Ciusa) 29.
Thiocarbamid, siehe: *Thioharnstoff.*
Thiocarbaminglykolsäure (Holmberg) 1491.
Thiochinin (Comanducci, Pescitelli) 975.
Thiocinchonin (Comanducci, Pescitelli) 975.
Thiodine 1449.
Thioglutan (Ssadikow) 1437.
Thioglutin (Ssadikow) 1437.
Thioglykolsäure (Kalle & Co.) 856*. — Addition von CS_2 (Holmberg) 1491. — Darst. (Friedländer, Chwala) 1790. — Diazoverb. der Anthranilsäure (Friedländer) 1585. — Einw. v. Aldehyden u. v. Ameisensäure (Holmberg, Mattisson) 1617.
Thioharnstoff, Verb. mit KJ (Werner) 334.
Thioharnstoffe, aromat., Darst. mittels H_2O_2 (v. Braun, Beschke) 337. — disubstit. (Dixon, Hawthorne) 1109. — Einw. von Bromacetophenon (v. Walther) 1500; von Säurechloriden (Dixon, Hawthorne) 1109.
Thiohydrokollagen (Ssadikow) 1438.
Thioindigo (Friedländer) 1585.
Thioindigorot, Abkühlung (Heiduschka) 572. — Ätzen auf Färbungen (Luck) 1161.
Thioketone, dipolymere (Fromm, Ziersch) 20.
Thiokohlensäure und Salze (O'Donoghue, Kahan) 539.
Thiokollagen (Ssadikow) 1438.
Thiomenthon (Speranski) 1746.
Thiomilchsäure, Kondens. mit Aldehyden (Holmberg, Mattisson) 1617.
Thionaphthen, Derivate (Friedländer) 1585.
Thiophen, Rk. mit Milchsäure (Fletcher, Hopkins) 1442.

Thiopropionyldisulfid (Houben, Pohl) 1736.
Thiorosindon, Einw. v. NH_2OH (O. Fischer, Arntz) 120.
Thiosalicylsäure u. Ester (Friedländer) 1585.
Thioschwefelsäure, Doppelsalze (J. Meyer, Eggeling) 1482. — Potential gegen Tetrathionat (Loimaranta) 686. — Verbb. mit Aldehyden (O. Schmidt) 1104. 1458. — Salze, elektrolyt. B. (Levi, Voghera) 822.
Thiosemicarbazidessigsäuren, innere Anhydride (Busch, Meussdörffer) 1190.
Thiothiazoline, B. (v. Walther) 1500.
Thiourethane, Einw. v. Bromacetophenon (v. Walther, Greifenhagen) 1501.
Thomasmehl, Best. der Phosphorsäure (Mach) 1457. — Wrkg. der Phosphorsäure (Schneidewind, Meyer etc.) 749.
Thomasschlacke (Kochs) 429. — Zerkleinern durch Wasserdampf (Kalinowsky) 1164*.
Thorianit, Zus. u. Radioakt. (Büchner) 498.
Thorium, Darst. mittels Aluminothermie (Kühne) 1474*. — Gehalt an Zwischenprodd. (Hahn) 1389. — kolloidale Verb. mit U (Szilárd) 612. — Verhältnis der Aktivität zu der des Ra (Eve) 1176. — Zerfall (Boltwood) 1097; (Hahn) 1389. — α-Strahlen (Rutherford) 451. — γ-Aktivität (Eve) 616. — A, Strahlung (v. Lerch) 986. — X, Diffusion (Hoffmann) 219. — siehe auch: *Radiothorium.*
Thoriumchlorid (Matignon, Delépine) 1022.
Thoriumhydrür (Matignon, Delépine) 1023.
Thoriumnitrid (Matignon, Delépine) 1023.
Thoriumoxychlorid (Matignon, Delépine) 1023.
Thoriumoxysulfide (Hauser) 1174.
Thoriumseleniat, Octohydrat (Rosati) 1309.
Thoriumyttriumuraniumtitanat (Hidden, Warren) 840.
Thran, siehe: *Tran.*
Thrombin (Loeb) 1270.
Thujen, Bez. zu Terpinen (Wallach) 163.
Thulium (Bettendorff) 1286.
Thyme lemon oil (Schimmel & Co.) 1418.
Thymianöl, spanisches (Rodié) 1601.
Thymol, Einw., der Na-Verb. auf die Bromfettsäureester (Bischoff) 93; v. J (Orlow) 1194. — Salicylsäureester, Einw. v. KOH (Scheuble) 1032. — Trichloressigsäureester (Anselmino) 339. — Volumen in Benzollsg. (Lumsden) 1088.
Thymonucleinsäuren (Bang) 642; (Jones, Austrian) 1698.
Thymoxybuttersäure, Thymylester (Bischoff) 93.
Thymoxyisobuttersäure, Thymylester (Bischoff) 93.
Thymoxyisovaleriansäure, Thymylester (Bischoff) 93.
Thymoxypropionsäure, Thymylester (Bischoff) 93.
Thymylphenyläther (Ullmann, Sponagel) 159.
Thymylum trichloraceticum (Anselmino) 339.
Tiegel aus Kohle f. pyroelektr. Vers. (E. Müller) 1878.
Tiere, V. v. Alkohol u. Äther im Organismus (Reach) 1141. — Vorrat an Aminosäuren (Abderhalden, Gigon etc.) 1504.
Tierkohle, siehe: *Kohlenstoff.*
Tinkturen, Darst., durch Perkolation oder Maceration (Herzog) 367; nach d. Druckverf. (Bruns) 58. — narkotische, Wertbest. (Matthes, Rammstedt) 1812.
Tinte, Haltbarkeit im Glase (Rothe, Hinrichsen) 849. — Unters. (Hinrichsen, Kedesdy) 1465.
Titan, colorimetrische Best. (Faber) 1153. — Darst. mittels Aluminothermie (Kühne) 1474*. — Einfl. eines Magnetfelds auf das Funkenspektrum (Purvis) 630. Trennung von Fe (Magri, Ercolini) 1705. — volumetr. Best. (Gallo) 1600.
Titansilicid (Hönigschmid) 324.
Titantetrachlorid (Vigouroux, Arrivaut) 794. 1895. — Darst. aus Rutil (Ellis) 1098. — Einw. v. N_4S_4 (Davis) 223.
Titantrichlorid, Verb. mit N_4S_4 (Davis) 223.
Titration (Schoorl) 300.
Titrationsflüssigkeiten, Messung (Schloesser, Grimm) 422. — s. auch: *Normallösungen.*
Töpferwaren, schwarze (Le Chatelier) 1361.
Tolidin, Konstit. (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Tolidindihydrazin (Schultz, Rohde etc.) 1797.
Tolilsäure (Gisiger) 36.
Toluacetodinitril, Einw. v. Amylnitrit (Lublin) 470.
Toluchinaldin, Verb. mit Dimethylketen (Staudinger, Klever) 1260.
Toluidin, aminolyt. Wrkg. (Goldschmidt) 1192. — Benzoylverb. (Butler) 106. — Einw. von Pentamethylendibromid (Scholtz, Wassermann) 1123. — Modifikationen (v. Ostromisslensky) 334. — Motoisomerie (Knoevenagel) 802. — Oxalylverb. (Bischoff, Fröhlich) 155. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Verb. mit Phenol u. Naphthol. Viscosität (Beck, Treitschke) 1236.
Toluidotolyltriazolon (Busch) 482.
Toluol, Nitrierung (Orton) 879. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation (Law, Perkin) 1188. — spez. Wärme bei tief. Temp. (Battelli) 1481. — Trennung von Benzol (Charitschkow) 1788. — Volumen gelöster Stoffe (Lumsden) 1088.
Toluolazokresetol, Absorptionsspektrum (Tuck) 1405.

Toluolazokresol, Absorptionsspektrum (Tuck) 1405.
Toluolazooxytriazol (Dimroth, Aickelin) 349.
Toluolazophenol, Acetat u. Benzoat (Hantzsch, Glower) 227.
Toluoldiazothioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Toluoldiazotrimethyldiaminoxylol (Morgan, Micklethwait) 1404.
Toluolregler (Lundén, Tate) 522.
Tolusafranin (Barbier, Sisley) 742.
Toluylaldehyd, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18.
Toluylcyanisocarbostyril (Gyr) 1258.
Tolylaceton (Auwers) 35; (Tiffeneau) 1202.
Tolyläther (Cook) 545.
Tolyläthylamin u. Derivv. (Ciesielski) 1793.
— u. Diacetylverb. (Blumenfeld) 1788.
Tolylaminoisorosindon (O. Fischer, Arntz) 122.
Tolylaminonaphtholdisulfosäure (Farbenfabriken) 1654*.
Tolylaminonaphtholsulfosäure (Farbenfabr.) 1654*.
Tolylaminonitrobenzolsulfosäure, Toluidinsalz (Borsche, Feise) 823.
Tolylazdioxdiazin (Jovitschitsch) 176.
Tolylazdioxdiazincarbonsäure, Ester (Jovitschitsch) 176.
Tolylaziminobenzol (Borsche, Feise) 823.
Tolylbromcyandihydrocumarin (Gyr) 1258.
Tolylcyanamin (Pierron) 542.
Tolylcyanisocumarin (Gyr) 1258.
Tolylcyclohexan (Kurssanow) 1744.
Tolylcyclohexansulfosäure u. Anilid (Kurssanow) 1745.
Tolyldimethylnitrosopyrazol (Sachs, Alsleben) 968.
Tolyldioxyhydrazdioxdiazin (Jovitschitsch) 176.
Tolylessigsäure, Thioamid (Ciesielski) 1793.
Tolylhydrazin, Isobutyrylverb. (Brunner) 821.
Tolylhydrazinoessigsäure u. Derivv. (Busch, Meussdörffer) 1036.
Tolylisonitrosoglykokoll, Ester (Jovitschitsch) 176.
Tolylisorosindonoxim, s.: *Tolylaminoisorosindon.*
Tolylisoxazolon (Posner, Oppermann) 40.
Tolylmethylaminopyrazolon u. Derivv. (Michaelis) 736.
Tolylmethylazobenzolpyrazol (Michaelis) 737.
Tolylmethylketon, Kondens. mit Terephthalaldehyd (v. Lendenfeld) 342.
Tolylmethylnitropyrazolon (Michaelis) 736.
Tolylmethylnitrosopyrazolon u. Derivv. (Michaelis) 736.
Tolylnaphthylamin (Bucherer, Seyde) 1053.
Tolyloximinoketopropan (Borsche) 961.
Tolyloxypropionsäure (Posner, Oppermann) 41.
Tolylphenyläther (Ullmann, Sponagel) 158.
Tolylphenyläthylen (Tiffeneau) 1579.
Tolylphenyläthylenjodhydrin (Tiffeneau) 1579.
Tolylphenylharnstoff (Marquis) 633. — Bldg. (Abati, Gallo) 246.
Tolylphthalaminsäure (Abati, Gallo) 246.
Tolylpiperidin (Scholtz, Wassermann) 1123.
Tolylpropenonbenzaldehyd u. Phenylhydrazon (v. Lendenfeld) 342.
Tolylsäure (Guareschi) 459.
Tolylsenföl (v. Walther, Greifenhagen) 1502. — Bldg. (Andreasch) 970.
Tolylthioglykolsäure (Friedländer, Chwala) 1791.
Tolylthioharnstoff, Einw. v. Säurechloriden; Acetylverb. (Dixon, Hawthorne) 1110.
Tomaten, Best. v. Salicylsäure (Dubois) 131. — V. v. Salicylsäure (Pellet) 654.
Ton (Hermann) 1160. — gebrannter von Wyoming (Bastin) 1639. — Schutzwrkg. v. Kolloiden auf Suspensionen u. Böden (Fickendey) 288. — ungarischer (Kalecsinszky) 770.
Tonerde, siehe: *Aluminiumoxyd.*
Tonol 1450.
Tonwaren, archäologische (Le Chatelier) 1360.
Topas (Tschernik) 1216.
Topinambur, Saft (André) 356. 979.
Torf, Anw. zur Reinigung v. Abwasser (Schury, Bujard) 1646; (Pottevin) 1814. — brikettierter (Luedicke) 914*. 1517*.
Torfextrakt, Anw. bei der bakt. Bodenanalyse (Perotti) 1151.
Toshin, s.: *Binsenmark.*
Toxine (Morgenroth, Rosenthal) 575. — des Cobragiftes (Faust) 830.
Traganth, Einw. von Nesslers Reagens (Vamvakas) 676.
Tran (Kreis) 307. — Analyse (Halphen) 1811. — Molekulargew. (Normann) 1207. — Nachweis in Seife (Van Itallie) 192. — Zus. (Fokin) 153.
Traubenzucker, s.: *Glucose.*
Tremolit (Penfield, Stanley) 751.
Triacetsäurelacton, Kondens. mit Acetessigester u. Aminocrotonsäureester (Fleischmann) 1204.
Triacetyl . . ., s. auch *die betreff. Stammverbindungen.*
Triäthylamin, krit. Lösungstemp. mit W. (Timmermans) 1008. — Sulfid (Peters) 1314. — Verbrenn.- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Triäthylammoniumjodid, Dissoz. in Lsgg. (Van Laar) 1523.
Triäthylphosphin, Einw. v. CCl_4 (Hantzsch, Hibbert) 1670.

Triäthylphosphinschwefelkohlenstoff und Derivate (Hantzsch, Hibbert) 1671.
Triäthylphosphinsulfid, Jodmethylat (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Triäthylphosphoniumthiocarbonsäureanhydrid, siehe: *Triäthylphosphinschwefelkohlenstoff.*
Triäthylstibine (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Trialkylarsine (Hantzsch, Hibbert) 1668.
Triaminobenzol (Farbenfabr.) 1608*.
Triaminotoluol, Acetylverb. (Farbenfabr.) 1608*.
Triaminotrioxydihydroanthrachinonazin, s. *Triaminotrioxyindanthren.*
Triaminotrioxyindanthren (Scholl, Mansfeld) 731.
Triaminotritolylmethan, Einw. von H_2SO_4 (Schmidlin) 346.
Trianisylselenoniumchlorid (Smiles, Hilditch) 1117.
Trianthranoylanthranilsäure (H. Meyer) 1494.
Triazol (Curtius, Darapsky etc.) 1028. — Benzoylierung (Heller) 739.
Triazoldimethylpyrrol (Bülow) 280.
Triazolon, aus Diazofettsäuren (Curtius, Thompson) 278. — Desmotropie (Dimroth, Aickelin) 349.
Triazolonessigsäure (Curtius, Thompson) 278. — siehe auch: *Oxytriazolessigsäure*
Triazolreihe (Busch) 480.
Tribenzacetal (Bertrand) 1665.
Tribenzaldehyd (Mascarelli) 34.
Tribenzylamin, Verbrenn.- und Bildungswärme (Lemoult) 237.
Tribromacetoxybromdihydroisosafrol (Hoering) 1255.
Tribromanilin und Acetylverb. (Körner, Contardi) 542.
Tribrombenzol (Körner, Contardi) 542.
Tribrombromacetoxydihydroisosafrol (Hoering) 1255.
Tribromdiazobenzol, Einw., des Lichts auf die Salze (Orton, Coates) 1031; von Alkalien (Bamberger, Kraus) 465.
Tribromdiazobenzolcyanid, Synverb. (Euler) 1573.
Tribromdihydroisosafrol (Hoering) 1255.
Tribromdimethylphendiol (Simon) 38.
Tribromdinitrophenol, isomere Salze, Acetylverb. (Hantzsch) 881.
Tribromindanthren (Scholl, Berblinger etc.) 730.
Tribromisosafrol (Hoering) 1255. — Dibromid (Hoering) 1254.
Tribromisosafrolglykol u. Diacetat (Hoering) 1255.
Tribromisosafroloxyd (Hoering) 1255.
Tribromkresol, Acetylverb. u. Pseudobromid (Zincke) 804.
Tribromnitroaminobenzol (Smith, Orton) 1189.
Tribromnitrodiazobenzol, Einw. v. Licht (Orton, Coates) 1031.
Tribromnitrokresol (Zincke, Klostermann) 884.
Tribromoxyacetoxydihydroisosafrol (Hoering) 1255.
Tribromoxybenzylalkohol u. Diacetylverb. (Zincke) 805.
Tribromoxybenzylmethyläther u. Acetylverb. (Zincke) 805.
Tribromoxyphthalid (Zincke) 811.
Tribromoxyphthalidanil und Acetylverb. (Zincke) 811.
Tribromoxytoluylsäure, Acetylverb. und Pseudobromid (Zincke) 810.
Tribromphenol (Bamberger, Kraus) 465. — u. Derivate (Orton, Coates) 1031.
Tribromphenylaminodibrombenzochinon (Smith, Orton) 1189.
Tribromphenyldibromoxyphenylamin (Smith, Orton) 1189.
Tribromphenyliminotribrombenzochinon (Smith, Orton) 1189.
Tribromphenyltribromoxyphenylamin (Smith, Orton) 1189.
Tribrompiperonal (Hoering) 1255.
Tribrompropylenbrenzcatechin u. Derivate (Hoering) 1255.
Tribromtriketopentan (Henle) 958.
Tribromvalerolacton (Leuchs, Splettstößer) 536.
Tricarballylsäure, Einw. von Aldehyden (Müller) 41.
Trichinoyl (Henle) 716.
Trichloracetiminomethyläther (Steinkopf) 1735.
Trichloracetphenylamidin (Steinkopf) 1735.
Trichloräthenylamidoxim (Steinkopf, Bohrmann) 1735.
Trichloranilin, Formylverb. (Badische) 197*.
Trichloranthraflavinsäure (Wedekind & Co.) 1366*. 1651*.
Trichlorbrombenzol (Thomas) 714.
Trichlorbromtriketopentan (Henle) 958.
Trichlorbutyracetal (Freundler) 152. 1563.
Trichlorbutyraldehyd (Freundler) 1180.
Trichloressigsäure, Amid (Steinkopf) 1735. — Derivv. (L. u. P. Spiegel) 1569. — Inversionsvermögen (Torrese) 875. — Thymyl- u. Phenylester (Anselmino) 239.
Trichlorisopropylalkohol (Wohl, Roth) 625.
Trichlornitroanilin, Formyl- u. Acetylverb. (Badische) 197*.
Trichlorphenanthren (Schmidt, Schall) 16..
Trichlorphenylendiamin, Formyl- u. Acetylverb. (Badische) 197*.
Trichter aus Al (Pessler) 81.
Tricycloeksantalol (Semmler, Bode) 1327. 1328.

Tricycloeksantalsäure u. Derivv. (Semmler, Bode) 1327.
Tricyclooctan (Döbner) 584.
Tridymit, Bldg. in Silicatschmelzen (Quensel) 291.
Triisoamylamin, Verbrenn.- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Triisobutylamin, Verbrenn.- u. Bildungswärme (Lemoult) 237.
Trijodchlorbenzol (Green) 632.
Trijodchlordinitrobenzol (Green) 632.
Trikresylorthoameisensäure, Ester (Auwers, Hessenland) 1582.
Trimethintriazimid (Curtius, Darapsky) 1027.
Trimethoxyanilin u. Benzoylverb. (Fabinyi, Széki) 87.
Trimethoxybenzhydrol u. Äther (v. Kostanecki, Lampe) 261. 262.
Trimethoxybenzophenon, s.: *Anisoylveratrol.*
Trimethoxybenzoylacetessigsäure, Ester (Perkin, Weizmann) 407.
Trimethoxybenzoylenharnstoff (Pollak, Goldstein) 1119.
Trimethoxybenzoylessigsäure, Ester (Perkin, Weizmann) 407.
Trimethoxydiphenylmethan, s.: *Benzylphloroglucintrimethyläther.*
Trimethoxynitrobenzol (Fabinyi, Széki) 86.
Trimethoxytrimethoxybenzalanilin (Fabinyi, Széki) 87.
Trimethylacetaldehyd (Samec) 1314.
Trimethylacetondicarbonsäure, Ester (Schroeter, Stassen) 1624.
Trimethylacetophenon (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethylacetoxybutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Trimethyläthoxybutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Trimethyläthylen, Anlagerung von CH_3OH (Reychler) 1125.
Trimethyläthylenoxyd (Henry) 1102.
Trimethylamin, Best. in Harn u. Faeces (De Filippi) 195. — Verbrenn.- u. Bildungswärme (Lemoult) 237. 1492.
Trimethylarsin, Bromid (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Trimethylarsinsulfid, Jodmethylat (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Trimethylbenzaldehyd (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethylbernsteinsäure (Blaise, Courtot) 100.
Trimethylbernsteinsäurehemialdehyd, Oxim u. Phenylhydrazon (Blaise, Courtot) 100.
Trimethylbicycloheptan (Kondakow) 165.
Trimethylbrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Trimethylbutenolid (Blaise, Courtot) 99.
Trimethylchlorisopropenylbenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethylchlorvinylbenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethylcumarone (Boes) 1426.
Trimethylcyclohexanon u. Semicarbazon (Blanc) 964.
Trimethyldiaminoxylol u. Derivv. (Morgan, Micklethwait) 1404.
Trimethyldibrombuttersäure, Einw. auf Alkalicarbonate (Courtot) 96. — u. Ester (Blaise, Courtot) 99.
Trimethyldibrombutyrolacton (Blaise, Courtot) 99.
Trimethyldichloräthylbenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethyldichlormethyloxydihydrobenzol (Auwers, Köckritz) 1583.
Trimethyldichlorisopropylbenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethylenchlorhydrin (Henry) 1314.
Trimethylenglykol (Henry) 1314.
Trimethylessigsäure, Trimethyläthylester (Samec) 1315.
Trimethylgalloylphloroglucintrimethyläther, s.: *Hexamethoxybenzophenon.*
Trimethylgalloylveratrol (v. Kostanecki, Tambor) 263.
Trimethylindolenin, Einw. v. Organomagnesiumverbb. (Plancher, Ravenna) 111.
Trimethylindolinon (Jenisch) 822.
Trimethylisopropylbenzol (Auwers, Köckritz) 1584.
Trimethyloxybutyrolacton u. Phenylurethan (Blaise, Courtot) 99.
Trimethylphenylindolinol (Jenisch) 822.
Trimethylstibin, Dibromid, Oxybromid, Dirhodanid etc. (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Trimethylstibinsulfid u. Jodmethylat (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Trimethylsulfinjodid (Fromm, Ziersch) 21.
Trimethylsulfoniumjodid, Einw. v. Cl (Werner) 245.
Trimethyltricarballylsäure (Henstock, Sprankling) 1401.
Trimethyltrimethylendithiocarbaminsäure, Trimethyltrimethyleniminsalz (Kohn) 1334.
Trimethyltrimethylenimin (Kohn) 1334.
Trinitroaminophenol, Acetylverb. (Meldola) 715.
Trinitrobenzol, Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502.
Trinitrocyanur (Finger) 1030.
Trinitrodianilinodiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Trinitrodichlordiphenylsulfon (Ullmann, Korselt) 956.
Trinitrophenol, isomere Salze (Hantzsch) 883. — siehe auch: *Pikrinsäure.*

Trinitrophenylnaphthylendiamin (Kaufler) 1127.
Trinitrotoluol in d. Sprengtechnik (Rudeloff) 1001.
Trinitroxylidin (Blanksma) 463.
Trinkwasser s.: *Wasser zum Trinken.*
Trioxyanthrachinon (Farbenfabr.) 775*. — Farbrk. mit Na_2O_2 (Alvarez) 670.
Trioxyanthrachinonsulfosäure (Farbenfabr.) 775*.
Trioxybenzoylenharnstoff (Pollak, Goldstein) 1119.
Trioxymethylbenzolcarboxylactondicarbonsäure (Silberrad) 549.
Trioxynaphthacenchinon (Bentley, Friedl etc.) 1419.
Trioxyterpan (Wallach) 164.
Trioxyxanthylbenzoltricarbonsäure (Silberrad) 549.
Triphenetylselenoniumchlorid (Smiles, Hilditch) 1117.
Triphenylbenzol (Kohler) 1541.
Triphenylcarbinol, Assoziation (Hewitt, Winmill) 1578. — Bldg. (Schroeter) 1624.
Triphenylchlormethan, Mg-Verb. (Schmidlin) 255. 257.
Triphenyldihydrobenzol (Kohler) 1541.
Triphenylen u. Derivv. (Mannich) 564.
Triphenylessigsäure, Methylester, Einw. v. NH_3 (H. Meyer) 402.
Triphenylhydrazin u. Acetylverb. (Ehrenpreis) 1789.
Triphenylleukanilin (Lambrecht) 726.
Triphenylmethan ..., s. auch: *Tritan* ...
Triphenylmethanfarbstoffe, schwefelhalt. bas. (Schmidlin) 345.
Triphenylmethyl (Schmidlin) 255.
Triphenylmethylpropenolperoxyd (Kohler) 560.
Triphenylmethylpropenylbenzoat (Kohler) 560.
Triphenylpropionsäure (Fosse) 117.
Triphenylpyridin (Thomae) 809.
Triphenylstibin, Jodcyanid (Hantzsch, Hibbert) 1670.
Triphenylvinylalkohol (Staudinger) 1259.
Tripropylamin, Sulfid (Peters) 1814.
Tripropylchinolin u. Pikrat (Van Hove) 235.
Trisacetoxydinaphtylamin (Sachs, Berthold etc.) 1130.
Trisbenzoylcyanid u. Derivv. (Diels, Stein) 1575.
Trisbisdiazomethantetracarbonsäure (Curtius, Darapsky etc.) 1026.
Tritan ..., s. auch: *Triphenylmethan* ...
Tritanonäther, brauner u. roter (v. Liebig) 893.
Trithiocarbondiglykolsäure (Holmberg) 1491.
Trithiocarbonglykolsäure (Holmberg) 1491.
Trithiokohlensäure, Ester (Holmberg) 1492.
Trockenkulturen, Bereitung (v. Adelhoff) 128.
Trockenrohr (Schilling) 201; (Carrasco) 1455.
Trockensubstanz, Best. (Barnstein, Volhard) 290.
Trocknen im Vakuum mittels tiefer Temp. (d'Arsonval, Bordas) 81.
Tropäolin (Schoorl) 300. — Dissoz. u. Farbumschlag (Salm) 502. — Verh. zu W. (Schoorl) 508.
Tropeine, Konst. u. Wrkg. (Jowett, Pyman) 1136.
Tropinmethylnitrat (Jowett, Pyman) 1137.
Truxillsäure, Vergleich mit Diphenyladipinsäure (Jessen) 247. 248.
Trypanrot (Zernik) 1066.
Trypsin, Aufnahme durch Substst. (Hedin) 830. — menschliches, Aktivierung (Wohlgemuth) 358.
Tryptolyse (Berg, Gies) 1771.
Tryptophan, Best. in Eiweißspaltprodd. (Levene, Rouiller) 1461. — Einw. von Ozon (Harries, Langheld) 1546. — Glyoxylsäurerk. (Dakin) 910. — Nachweis, Pikrat u. Pikrolonat (Mayeda) 1555. — Wrkg. auf Zeinnahrung (Willcock, Hopkins) 416. — siehe auch: *Indolaminopropionsäure.*
Tryptophanreaktion (Neuberg, Popowsky) 571.
Tschernyschewit (Duparc, Pearce) 1509.
Tuberkulose u. Verteilung des Jods (Loeb, Michaud) 1276.
Turpethein (Votoček, Kastner) 978.
Tylmarin 581.
Typhusbazillen, Nachweis im Wasser (Ditthorn, Gildemeister) 425; (Hilgermann) 514. — Wachstum auf Malachitgrünnährböden (Neumann) 493; (Doebert) 494.
Tyrosamine (Gautier) 546.
Tyrosin (Ehrlich) 1346. — Einw., v. Ozon (Harries, Langheld) 1545; im Rübensaft (Schulze) 977.
Tysonit (Becquerel) 749. — Absorptionsspektr. (Becquerel) 1090.

Udrenin 581.
Über ..., siehe auch: *Per* ...
Überborsäure, Best. (Rupp, Mielck) 1353.
Überchlorsäure, D. u. Gehalt von wss. Lsgg. (Van Emster) 866.
Überchromsäure (Riesenfeld) 219; (Spitalsky) 1309.
Übereinanderlagerung, optische (Patterson, (Kaye) 712; (Rosanoff) 864; (Guye, Gautier) 1660.
Überkohlensäure, Salze, Best. (Rupp, Mielck) 1358; elektrolyt. Bildg. (Hostelet) 386.
Überlaufpipette (Baier, Neumann) 1707.

Übermangansäure, Löslichkeit von Salzen (Patterson) 451.
Übersättigung (de Coppet) 1286.
Überschmelzung (de Coppet) 1286.
Ultramarin (Pellet, Fribourg) 1292; (Hoffmann) 1816.
Ultramikroskopische Teilchen, Sichtbarmachung (Reichert) 784.
Umbellulon (Tutin) 1256.
Umbellulonsäure, Redukt. (Tutin) 1256.
Umlagerung, intramolekulare (Montagne) 474. 475. 477.
Umwandlung, enantiotrope, molekulare Drehmomente (Lehmann) 388.
Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — zweiter (Brönstedt) 203.
Undecylencarbonsäure, Ester, Hydrierung (Darzens) 1181.
Undecylensäure, Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410. — Ester (Haller) 1439.
Unterchlorige Säure, Bldg. (Lebeau) 526. — Darst. (Wohl, Schweitzer) 532. — Salze, elektrolyt. Darst. mit Mg-Kathoden (Betts, Sherry) 1772.
Unterphosphorige Säure, Mesohydrie (Oddo) 623.
Unterschweflige Säure, Nachw. in Nahrungsmitteln (Gutmann) 1152.
Uracilcarbonsäure u. Derivate (Wheeler, Johnson etc.) 1632.
Uramidomethylenmalonsäure, Ester (Wheeler, Johnson etc.) 1633.
Uran (Levin) 1389. — kolloidale Verb. mit Th (Szilárd) 612. — Verhältnis zu Ra (Boltwood) 616. — Zerfall (Boltwood) 1097.
Uranerze aus Deutsch-Ostafrika (Marckwald) 369.
Urannitrat, Aktivität (Levin) 1389.
Uranoxyduloxyd, Einw. von Kathodenstrahlen (Jorissen, Ringer) 1778.
Uranpecherz, Radioaktiv. (H. W. Schmidt) 1146. — s. auch: *Pechblende.*
Uranperoxyd, quant. Fällung (Mazzucchelli) 303. 304.
Uransalze, Einw. von nasc. H (Vitali) 1095. — Giftwrkg. (Fleckseder) 184. — Phosphorescenz in flüssiger Luft (Becquerel) 1176. — Phosphorescenzspektrum (Becquerel) 1479.
Uranylcarbonat (Marckwald) 369.
Uranylchromat, neutr. (Orlow) 1390.
Uranylsilberchromat (Szilárd) 223.
Urazole (Acree) 1262.
Ureide, Affinitätskonstanten (Wood) 539.
Ureometer (Neveu) 1283; (Pozzi-Escot) 1640.
Urethane, Mol.-Refr. (Schmidt) 1677.
Urin, siehe: *Harn.*
Urobilin, V. in Frauenmilch (Van der Marck) 1064.
Urticolin 1450.
Usninsäure (Zopf) 1424.
Uviollampe (Plotnikow). 929.

Vakuum, Durchschlagsfähigkeit v. hohem (Madelung) 1237.
Vakuumdestillation, -trocknen, s.: *Destillation, Trocknen im Vakuum.*
Vakuummeter, siehe auch: *Manometer.*
Valenz (Chapman) 385; (Herz) 441; (Traube) 785. 923. 1087; (Obermiller) 950. — Beziehung zum Atomvolumen (Le Bas) 399. 1100. — u. Theorie der Atome (Barlow, Pope) 2. 603. 1563. — siehe auch: *Bindung.*
Valeraldehyd (Malengreau) 1399.
Valeriana, V. eines Alkaloids in den Wurzeln (Chevalier) 651.
Valeriansäure, Amylester, optische Aktivität (Guye, Gautier) 1660. — Cholesterin- u. Phytosterinester (Jaeger) 14. — Diffusionskoeffizient (Eucken) 1768.
Valerylweinsäure, Amylester (Guye, Gautier) 1660.
Valon (Traube) 785.
Vanadinpentoxyd, Wrkg. als Oxydationsbeschleuniger (Naumann, Moeser etc.) 1024.
Vanadinsäure, NH_4-Salz, katalyt. Wrkg. (Naumann, Moeser) 1025. — Salze (Rutter) 940.
Vanidinsulfate mit 4-wertig. V (Gain) 620.
Vanadisalze (Rutter) 939.
Vanadosalze (Rutter) 939.
Vanadylsalze (Rutter) 940.
Van der Waalssche Gleichung, siehe: *Zustandsgleichung.*
Vanillin, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — elektrolytische Reduktion (Law) 340. — V. in Dahlien (v. Lippmann) 281.
Vanillinsalzsäure, Anwendung zur Best. lösl. Fermente (Pozzi-Escot) 1641.
Vanillinsalzsäurereaktion (Rosenthaler) 1468.
Veratrol (Perkin, Weizmann) 466.
Veratrolacetonaphthol u. Acetat (Bigler, v. Kostanecki) 265.
Veratroldiphloroglucintrimethyläther (von Kostanecki, Lampe) 261.
Veratrolsulfosäure (Rising) 31. — K-Salz (Paul) 243.
Veratroylhydrochinondimethyläther (König, v. Kostanecki) 264.
Veratroylresorcindimethyläther (König, v. Kostanecki) 264.
Veratroylveratrol (v. Kostanecki, Tambor) 263.

Veratrumaldehyd (v. Kostanecki, Tambor) 262. — Einw. von Acetonaphthol (Bigler, v. Kostanecki) 265. — u. Phenylhydrazon (v. Kostanecki, Lampe) 261.

Veratrumsäure (v. Kostanecki, Lampe) 259. 261. — und Chlorid (v. Kostanecki, Tambor) 262.

Veratrylphloroglucintrimethyläther (v. Kostanecki, Lampe) 967.

Verbandstoffe, Gehalt an $HgCl_2$ (Schmidt) 186; (Utz) 378.

Verbena triphylla, äth. Öl (Roure-Bertrand fils) 904.

Verbindung $C_4H_7O_2N_3$ (Oxyleukazon) (Wieland) 1668.

Verbindung $C_4H_8O_2Br_2$ aus Diäthylenäther (Faworski) 16.

Verbindung $C_4H_8O_2N_2$ aus Isobutylen (Ssidorenko) 399.

Verb. $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ (Busch, Goldenthal) 707.

Verbindung C_6H_{10} aus Tetramethyltrimethylenimin (Kohn) 1335.

Verbindung $C_6H_6O_4$ = CH$_2$ · CO · CHOH u. Derivate CO · CO · CH$_2$ (Diels, Stern) 1781.

Verbindung $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, Derivv. (Angeli, Marchetti) 1499.

Verbindung $C_6H_{11}Cl = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (Henry) 708.

Verbindung $C_6H_{12}O_2$ (Aldol) aus Methyläthylacetaldehyd (Neustädter) 1247.

Verbindung $C_6H_{12}Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (Henry) 708.

Verbindung $C_6H_8O_2N_2$ (Isoxazol) aus Dimethyloxypyrrol etc. (Angeli, Marchetti) 1500.

Verbindung $C_6H_8O_5N_2 = NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (de Mouilpied, Rule) 1206.

Verbindung $C_7H_6O_2$ aus Storaxzimtsäure (Erlenmeyer, Barkow etc.) 963.

Verbindung $C_7H_8O_7 + 2H_2O$ aus Citronensäure u. Formaldehyd (Orlow) 1182.

Verbindung $C_7H_{10}O_3$ (Ketosäure) aus Fencholensäure (Semmler, Bartelt) 110.

Verbindung $C_7H_{12}O_2$ (Aldehyd) aus Formisobutyraldol u. K_2CO_3 (Busch, Goldenthal) 707.

Verbindung $C_7H_{12}O_3$ aus Formisobutyraldol u. K_2CO_3 (Busch, Goldenthal) 707.

Verbindung $C_7H_{12}O_4$ aus der Verb. $C_8H_{11}O_2N$ (Fittig) 1620.

Verbindung $C_7H_{12}O_7$ aus Octan u. HNO_3 (Ahrens) 1101.

Verbindung $C_7H_{16}O = (CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot C_4H_9$ (Muset) 1313.

Verbindung $C_7H_9O_5N = CO_2H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:NOCH_3)\cdot CH_3$ (Diels, Stern) 1781.

Verbindung $C_7H_4O_6N_2Br_4$ aus Tetrabromkresol (Zincke, Klostermann) 884.

Verbindung C_8H_{14} aus Cyclohexylmethylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1695.

Verbindung $C_8H_{12}O_2$, (Oxyketon) aus Bicycloocten u. $KMnO_4$ (Willstätter, Veraguth) 1188.

Verbindung $C_8H_{12}O_3$, (Ketosäure) aus Fencholensäure (Semmler) 723.

Verbindung $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CH:C(OC_2H_5)\cdot CHO$ (Fried) 797.

Verbindung $C_8H_{14}O_3$ (Oxysäure) aus Methylcyclohexanon etc. (Markownikow, Smirnow) 1407.

Verbindung $C_8H_{16}O$, (Pinakolin) (Braun, Kittel) 20.

Verbindung $C_8H_{17}N$, Jodmethylat u. -äthylat aus Tetramethyltrimethylenimin (Kohn) 1334.

Verbindung $C_8H_8O_2N_2$ aus Bisacetessigesteroxalsäuredihydrazon (Bülow, Lobeck) 945.

Verbindung $C_8H_{11}O_2N$ (Lactonnitril) aus dem Dinitril der Methyläthyldioxyglutarsäure (Fittig) 1620.

Verbindung $C_8H_{15}O_2Cl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$ (Henry) 708.

Verbindung $C_8H_8ON_2S\cdot HCl$ aus Thioharnstoff u. Benzoylchlorid (Dixon, Hawthorne) 1110.

Verbindung $C_8H_7ON_2ClS = NH_2\cdot C(NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3, HCl$ (Dixon, Hawthorne) 1110.

Verbindung $C_9H_9Cl_3$ aus Methylenmethyldichlormethyldihydrobenzol u. Cl (Auwers, Hessenland) 1582.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (Glykol) u. Diacetat (Grignard) 1034.

Verbindung $C_9H_{12}O_3$ aus Acetessigester u. Formaldehyd (Orlow) 1182.

Verbindung $C_9H_{12}O_4$ (Säure) aus Cineolsäure (Rupe, Lotz) 253.

Verbindung $C_9H_{12}O_5$ (Anhydrosäure) aus Dimethylbutantricarbonsäure (Henstock, Sprankling) 1402.

Verbindung $C_9H_{14}O_3$ (Lacton) aus Cineolsäure etc. (Rupe, Lotz) 253.

Verbindung $C_9H_{14}O_6$ (Anhydrosäure) aus Trimethyltricarballylsäure (Henstock, Sprankling) 1401.

Verbindung $C_9H_{11}O_3Br_3$ aus Cineolsäure (Rupe, Lotz) 253.

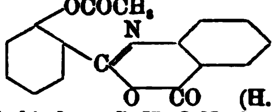
Verbindung $C_9H_{12}OCl_2$ (Auwers) 42.

Verbindung $C_9H_{13}O_2N$ (Lactonnitril) aus dem Dinitril der Methylpropyldioxyglutarsäure (Fittig) 1621.

Verbindung $C_9H_{13}O_2N$ (Isolactonnitril) aus dem Isodinitril der Äthyldimethyldioxyglutarsäure (Fittig) 1621.

Verbindung $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot$

$CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:NOCH_3) \cdot CH_3$ (Diels, Stern) 1781.
Verbindung $C_9H_{15}O_4N$ (Isooxylactonsäureamid) aus dem Isodinitril der Äthyldimethylpentoxylactonsäure (Fittig) 1621.
Verbindung $C_9H_{11}O_2N_3S$ (Säure) aus Phenylthiosemicarbazidessigester (Busch, Meussdörffer) 1191.
Verbindung $C_9H_{11}ON_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3, HCl$ (Dixon, Hawthorne) 1110.
Verbindung $C_9H_{12}ON_3ClS$ aus Thioharnstoff u. Phenylmethylcarbaminchlorid (Dixon, Hawthorne) 1111.
Verbindung $C_{10}H_{12} = CH_3 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH_3$ (Tiffeneau) 39.
Verbindung $C_{10}H_{12} = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3)_2$ (Tiffeneau) 39.
Verbindung $C_{10}H_{14}$ aus Santalol etc. (Semmler, Bode) 1828.
Verbindung $C_{10}H_{16}$ (Terpen) aus Myrrhenöl, u. Derivate (Lewinsohn) 48.
Verbindung $C_{10}H_{18}$ aus Cyclohexylisobutylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1695.
Verbindung $C_{10}H_8O_4$ aus Triacetsäurelacton u. Acetessigester (Fleischmann) 1204.
Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$ aus Succindialdehyd u. Phenylendiamin (Harries, Krützfeld) 19.
Verbindung $C_{10}H_{12}O_3$ aus Cetrarsäure, u. Anilid (Simon) 88.
Verbindung $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$ (Tiffeneau) 1202.
Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (Lacton) aus Majoranöl (Wallach, Bödecker) 891.
Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ aus Fencholensäure (Semmler) 723.
Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (Alkohol) aus Sabinen (Wallach) 890.
Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (Keton) aus Irisöl (Schimmel & Co.) 1418.
Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ (Säure) aus Majoranöl (Wallach, Bödecker) 891.
Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ (Terpin) aus Sabinen (Wallach) 890.
Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ (Glycerin) aus Kardamomöl (Wallach) 168.
Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ (Glycerin) aus Origanol (Semmler) 567.
Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ (Glycerin) aus Majoranöl (Wallach, Bödecker) 891.
Verbindung $C_{10}H_7O_4Br$ aus Triacetsäurelacton etc. (Fleischmann) 1204.
Verbindung $C_{10}H_7O_6N$ (Nitroverb.) aus Triacetsäurelacton etc. (Fleischmann) 1204.
Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CN$ (Lublin) 472.
Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CN) \cdot (HCN)_2 \cdot H_2O$ (Diels, Stein) 1576.
Verbindung $C_{10}H_{11}O_3Br$ (Säure) aus Äthoxyphenylpropiolsäure und HBr (Michael, Lamb) 685.
Verbindung $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Tiffeneau) 1578.
Verbindung $C_{10}H_{14}O_4N_2 = CH_3COCH(CO_2C_2H_5)CH_2CH \cdot (CONH_2)CN$ (Guareschi) 383.
Verbindung $C_{10}H_{13}O_4N_3$ aus Isonitrosotoluacetonitril (Lublin) 472.
Verbindung $C_{10}H_{14}OCl_2$ (Auwers) 42.
Verbindung $C_{10}H_{14}O_6Br_4$ aus Eriodyctionon (Mossler) 1209.
Verbindung $C_{10}H_{15}O_7N_3$ (Nitrosit) aus Atractylis (Angelico) 288.
Verbindung $C_{10}H_{19}O_8N$ aus Chondroitinschwefelsäure (Fränkel) 1590.
Verbindung $C_{10}H_{12}ON_2S \cdot HCl$ aus Tolylthioharnstoff u. Acetylchlorid (Dixon, Hawthorne) 1110.
Verbindung $C_{10}H_{14}ON_3ClS$ aus Thioharnstoff und Phenyläthylcarbaminchlorid (Dixon, Hawthorne) 1111.
Verbindung $C_{11}H_{14} = CH_2:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Tiffeneau) 39.
Verbindung $C_{11}H_{14} = CH_3 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Tiffeneau) 39.
Verbindung $C_{11}H_{14} = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ (Tiffeneau) 39.
Verbindung $C_{11}H_{18}$ aus Tricycloeksantalol (Semmler, Bode) 1829.
Verbindung $C_{11}H_{20}$ aus Isoamylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Verbindung $C_{11}H_8O_4$ (Säure) aus Methoxynaphthol (Bentley, Robinson etc.) 1121.
Verbindung $C_{11}H_{12}N_2$ aus Phenylendiamin u. Acetylaceton, u. Hydrochlorid (Thiele, Steimmig) 1138.
Verbindung $C_{11}H_{16}O_8 = C_6H_{12}(CO_2H)_2[C(CO_2H)_2]$ (Angelo, Marino) 1833.
Verbindung $C_{11}H_{19}O_4N$ (Aminodicarbonsäure) aus Pinen (Tilden, Shepheard) 258.
Verbindung $C_{11}H_{12}ONBr$ aus Methyldimethylindolinon u. Br (Brunner) 821.
Verbindung $C_{12}H_{20}$ aus Cyclohexylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Verbindung $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_3H_7):CH \cdot CO_2H$ (Tiffeneau) 1579.
Verbindung $C_{12}H_{18}O_6$ (Säure) aus Elemiöl (Schimmel & Co.) 1413.
Verbindung $C_{12}H_{20}O$ u. Oxim aus Methyläthylketon (Braun, Kittel) 20.
Verbindung $C_{12}HO_4Cl_7 = C_6Cl_4(OH)O \cdot C_6Cl_3O_2$ (Jackson, Mac Laurin) 716.
Verbindung $C_{12}H_2O_5Br_8 = (C_6O_2Br_4)_2 \cdot H_2O$ (Jackson, Mac Laurin) 808.
Verbindung $C_{12}H_{11}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CN) \cdot (HCN)_2 \cdot (CH_3 \cdot CO_2H)$ (Diels, Stein) 1576.
Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:NOCH_3) \cdot CH_3$ (Diels, Stern) 1781.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2N_4$ aus Äthoxykaffein etc. (Schulze) 1737.
Verbindung $C_{12}H_{17}O_2N_3$ aus Pinennitrosochlorid (Leach) 1041.
Verbindung $C_{12}H_{18}O_4N_2 = CH_3COCH(CO_2 \cdot CH_3)CH \cdot (C_3H_7)CH(CONH_2)CN$ (Guareschi) 882.
Verbindung $C_{12}H_{20}O_2N_2$ aus Pinennitrosochlorid etc. (Leach) 1041.
Verbindung $C_{13}H_{16} = C_6H_{10} : CH \cdot C_6H_5$ (Sabatier, Mailhe) 1695.
Verbindung $C_{13}H_{16}$ aus Benzylcyclohexanol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Verbindung $C_{13}H_{18}$ (Kurssanow) 1744.
Verbindung $C_{13}H_{22} = C_6H_{10} : CH \cdot C_6H_{11}$ (Sabatier, Mailhe) 1696.
Verbindung $C_{13}H_{28}O_2 = C_8H_{17}C(CH_3)OH \cdot CH_2(OC_2H_5)$ (Béhal, Sommelet) 681*.
Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8 = (C_6O_2Br_4)_2 \cdot CH_3OH$ (Jackson, Mac Laurin) 808.
Verbindung $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2) \cdot \underbrace{CH \cdot N}_{O} \cdot C_6H_5$ (Bamberger) 557.
Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N$ aus Xanthydrol (Fosse) 116.
Verbindung $C_{13}H_{19}O_2N$ (Säure) aus Dimethylketenpyrimidin (Staudinger, Klever) 1260.
Verbindung $C_{14}H_{18}$ aus Cyclohexylphenylmethylcarbinol (Sabatier, Mailhe) 1696.
Verbindung $C_{14}H_{24}$ (Hydroanthracen) (Ipatjew) 1722.
Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ aus Resorcin (Meyer, Marx) 1416.
Verbindung $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(OH)CH_3$ (Tiffeneau) 1579.
Verbindung $C_{14}H_9O_2N$ aus Nitrosooxyphenylindol (Angeli, Angelico) 732.
Verbindung $C_{14}H_{11}ON$ aus Nitrosophenylindol (Angeli, Angelico) 733.
Verbindung $C_{14}H_{11}O_6N_5$ (Oxyazoverbindung) (Meldola) 716.
Verbindung $C_{14}H_{14}ON_3ClS = NH_2 \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 \cdot HCl$ (Dixon, Hawthorne) 1110.
Verbindung $C_{15}H_{24}$ (Sesquiterpen) aus Myrrhenöl (Lewinsohn) 48.
Verbindung $C_{15}H_{16}O_3$ (Farbstoff) aus Methylbutylbenzoylacrylsäure (Kozak) 1788.
Verbindung $C_{15}H_{22}O_9$ (Säure) aus Eriodictyon glutinosum (Mossler) 1208.
Verbindung $C_{15}H_{16}O_3N_2$ (Pyrazolon) aus Cyclopentanoncarbonsäuremethylesteressigsäuremethylester u. Phenylhydrazin (Kötz) 251.
Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)(NHCH_3)$ (Morgan, Micklethwait) 1404.
Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2S \cdot HCl$ aus Tolylthioharnstoff u. Benzoylchlorid (Dixon, Hawthorne) 1110.
Verbindung $C_{15}H_{15}ON_3S \cdot HNO_3$ aus Thioharnstoff und Phenylbenzylcarbaminchlorid etc. (Dixon, Hawthorne) 1111.
Verbindung $C_{15}H_{15}ON_2ClS$ aus Diphenylthioharnstoff u. Acetylchlorid (Dixon, Hawthorne) 1110.
Verbindung $C_{16}H_{24}$ aus Linaria vulgaris (Klobb, Fandre) 574.
Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ aus Phenylendiamin u. Benzoylaceton (Thiele, Steimmig) 1138.
Verbindung $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)H \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)C_6H_5$ (Henrich) 1418.
Verbindung $C_{16}H_{24}O_3$ aus Abietinsäure (Endemann) 1607*.
Verbindung $C_{16}H_{24}O_4$ aus Abietinsäure (Endemann) 1607*.
Verbindung $C_{16}H_{30}O_2$ (Fettsäure) aus Dorschleberöl (Bull) 54.
Verbindung $C_{16}H_{12}O_3N_2$ des Indigobrauns (Perkin, Bloxam) 1272.
Verbindung $C_{16}H_{11}O_3N_4$ aus Diphenyldioximinodiketopiperazin (Dimroth, Taub) 113.
Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N =$


(H. Meyer) 1495.
Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ des Indigobrauns (Perkin, Bloxam) 1272.
Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)(CH_3 \cdot CO \cdot CN)_2 \cdot (CH_3 \cdot CO_2H)$ (Diels, Stein) 1576.
Verbindung $C_{16}H_{19}O_6N$ aus Triacetsäurelacton u. Aminocrotonsäureester (Fleischmann) 1205.
Verbindung $C_{16}H_{20}O_2N_2$ aus Tetramethyldiaminodiphenylketon und Resorcin (Meyer, Pfotenhauer) 1416.
Verbindung $C_{16}H_{15}O_2NS = C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (v. Walther, Greifenhagen) 1502.
Verbindung $C_{17}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot C : C \cdot C_6H_5$ (Mühlhausen) 343.
Verbindung $C_{17}H_{13}N$ aus Tolylnaphthylamin u. HNO_2 (Bucherer, Seyde) 1054.
Verbindung $C_{17}H_{11}O_2N_3$ aus Trisbenzoylcyanid etc. (Diels, Stein) 1576.
Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2 \cdot HCN \cdot H_2O$ (Diels, Stein) 1576.
Verbindung $C_{17}H_{18}O_4N_2$ aus Benzoylglyoxylsäureester und Phenylhydrazin (Wahl) 1492.
Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_4$ aus Hydroxylaminoacetanilid u. Formaldehyd (Brand, Stohr) 468.
Verbindung $C_{17}H_{21}O_2N$ (Säure) aus Dimethylketen etc. u. Derivate (Staudinger, Klever) 1260.
Verbindung $C_{17}H_{19}ON_2ClS$ aus Ditolylthio-

harnstoff u. Acetylchlorid (Dixon, Hawthorne) 1110.

Verbindung $C_{18}H_{20}$ aus Methovinylbenzol (Tiffeneau) 1201.

Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N + {}^1/_2 H_2O$ aus Chlorokodid (Knorr, Hörlein) 741.

Verbindung $C_{18}H_{23}O_2N$ (Säure) aus Dimethylketenchinaldin (Staudinger, Klever) 1260.

Verbindung $C_{20}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot NHC_6H_5$ (Plancher, Ravenna) 111.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_9$ u. Ester aus Methylresoflavin, CH_3J und KOH (Herzig, Tscherne) 1429.

Verbindung $C_{20}H_{40}O$ (Alkohol) aus Chlorophyll (Willstätter) 278.

Verbindung $C_{20}H_{41}N_3$ aus Bispiperidiniumbromid u. Derivate (v. Braun) 851.

Verbindung $C_{20}H_{42}O$ aus dem Wachs v. Raphia Ruffia (Haller) 1699.

Verbindung $C_{20}H_{18}O_5N_2$ aus Dimethyloxypyrrol etc. (Angeli, Marchetti) 1500.

Verbindung $C_{20}H_{20}ON_4$ aus Kaffein etc., u. Derivate (Schulze) 1737.

Verbindung $C_{20}H_{20}O_{20}Cr_4 = Cr_4(C_4H_4O_4)_5 \cdot 7H_2O$ (Werner) 381.

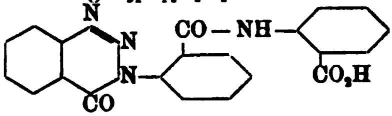
Verbindung $C_{20}H_{22}ON_4$ aus Äthoxykaffein etc. (Schulze) 1737.

Verbindung $C_{20}H_{31}O_4N_3$ aus Terpinennitrosit, u. Benzoylverb. (Wallach) 164.

Verbindung $C_{20}H_{17}ON_2ClS$ aus Benzoylchlorid u. Thiocarbanilid (Dixon, Hawthorne) 1110.

Verbindung $C_{21}H_{24}O_2$ aus Benzaldimethylcyclohexenon (Kohler) 1540.

Verbindung $C_{21}H_{14}O_4N_4$ =



(H. Meyer) 1495.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_5N_2 = C_{14}H_9O_2N_2 \cdot O \cdot COC_6H_5 \cdot H_2O$ (Carré) 788.

Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ aus Benzylcyanid u. Cyanessigester (Atkinson, Thorpe) 728.

Verbindung $C_{21}H_{17}O_3N$ (Säure) aus Methoxyphenylnaphthylcarbinol u. Cyanessigsäure (Fosse) 117.

Verbindung $C_{21}H_{18}ON_4$ aus Benzylcyanid u. Cyanessigester (Atkinson, Thorpe) 728.

Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_4$ aus diaz. Tolylmethylaminopyrazolon u. β-Naphthol (Michaelis) 786.

Verbindung $C_{21}H_{22}ON_4$ aus Methylkaffein etc., u. Derivate (Schulze) 1737.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_5$ (Säure) aus Phenyldiindenon (Kohler) 1540.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$ aus Benzoylglyoxylsäure- u. Benzoylessigester (Wahl) 1085.

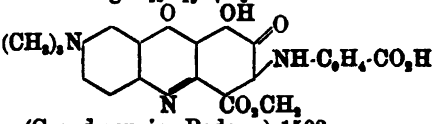
Verbindung $C_{22}H_{17}O_3N$ (Säure) aus Cyanessigsäure u. Triphenylcarbinol (Fosse) 117.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_7N_4$ aus Prune und Nitroanilin (Grandmougin, Bodmer) 1502.

Verbindung $C_{22}H_{21}O_8NS_2$ aus dem Sulfat des Neufuchsindisulfons (Schmidlin) 846.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_{11}$ aus Galloflavin, CH_3J u. KOH (Herzig, Tscherne) 1429.

Verbindung $C_{23}H_{19}O_7N_3$ =



(Grandmougin, Bodmer) 1502.

Verbindung $C_{23}H_{29}O_{12}N_3$ aus Cannabinol (Czerkis) 1274.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_5N_2$ des Indigobrauns (Perkin, Bloxam) 1272.

Verbindung $C_{24}H_{26}O_2N_2$ aus Piperonal u. Dimethylanilin (Votoček, Jelinek) 725.

Verbindung $C_{24}H_{26}O_5N_2$ aus Dixylidylaconitsäure (Ruhemann) 741.

Verbindung $C_{24}H_{28}ON_2$ aus Anisaldehyd u. Dimethylanilin (Votoček, Jelinek) 725.

Verbindung $C_{24}H_{28}ON_2$ aus Tetramethyldiaminobenzhydrol u. Anisol (Votoček, Jelinek) 725.

Verbindung $C_{24}H_{28}O_2N_2$ aus Tetramethyldiaminobenzhydrol u. Guajacol (Votoček, Jelinek) 725.

Verbindung $C_{25}H_{30}ON_2$ aus Äthoxybenzaldehyd u. Dimethylanilin (Votoček, Jelinek) 725.

Verbindung $C_{26}H_{54}$ aus Linaria (Klobb, Fandre) 574.

Verbindung $C_{26}H_{23}O_2N = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Staudinger) 1259.

Verbindung $C_{26}H_{24}ON_4$ aus Äthoxykaffein etc. (Schulze) 1737.

Verbindung $C_{26}H_{44}OJ_2$ aus dem Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ (Scurti, Perciabosco) 282.

Verbindung $C_{27}H_{28}O$ (Keton) aus Dibenzalcyclomethylhexanon etc. (Kohler) 1540.

Verbindung $C_{27}H_{26}O_3$ (Peroxyd) aus Dibenzalcyclomethylhexanon etc. (Kohler) 1540.

Verbindung $C_{27}H_{46}O_3$ aus Cholesterin, u. Derivate (Windaus) 626.

Verb. $C_{28}H_{19}Br = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C \cdot (C_6H_5)CBr \\ C \cdot (C_6H_5)CH \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ (Lippmann, Fritsch) 1048.

Verbindung $C_{29}H_{23}O_4N_3$ aus Chrysanilin und Naphthochinonsulfosäure (Sachs, Berthold) 1750.

Verbindung $C_{30}H_{30}ON_2$ (Pinakolin) aus Tetramethyldiaminotetraphenyläthylenglykol (Willstätter, Goldmann) 45.

Verbindung $C_{30}H_{42}O_{18}S_2K_2$ aus Atractylis (Angelico) 283.

Verbindung $C_{22}H_{24}O$ aus Methyldiphenylessigsäure und C_6H_5MgBr (Tiffeneau, Dorlencourt) 727.
Verbindung $C_{33}H_{26}O_2$ aus Phenylnaphthylamin u. Formaldehyd (Bucherer, Seyde) 1054.
Verbindung $C_{35}H_{72}$ aus Linaria (Klobb, Fandre) 574.
Verbindung $C_{35}H_{30}N_2$ aus Tolylnaphthylamin u. Formaldehyd (Bucherer, Seyde) 1054.
Verbindung $C_{38}H_{38}O_2$ aus Äthyldiphenylcyclohexanon (Kohler) 1542.
Verbindung $C_{41}H_{40}O_{24}NBr_8$ aus Filixgerbsäure (Wollenweber) 244.
Verbindung $C_{52}H_{24}O_4N_4S$ (Phenazon) (Ullmann, Korselt) 956.
Verbindung $C_{58}H_{60}O_7$ aus dem braunen Tritanonäther (v. Liebig) 898.
Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ u. Sulfosäure aus Benzil u. Resorcin (v. Liebig) 898.
Verbindung $C_{80}H_{58}O_{11}$ aus Tritanonäthern u. Essigsäureanhydrid (v. Liebig) 895.
Verbindung $C_{90}H_{56}O_{11}$ aus der Verbindung $C_{90}H_{56}O_{12}$ (v. Liebig) 895.
Verbindung $C_{90}H_{58}O_{12}$ aus Verb. $C_{78}H_{54}O_{10}$ u. Essigsäureanhydrid (v. Liebig) 894.
Verbindung $C_{84}H_{61}O_{13}$ aus der Verbindung $C_{84}H_{62}O_{14}$ u. Alkohol (v. Liebig) 896.
Verbindung $C_{84}H_{62}O_{14}$ (v. Liebig) 896.
Verbindung $C_{80}H_{60}O_{15}$ aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ u. Essigsäureanhydrid (v. Liebig) 896.
Verbindung $C_{86}H_{68}O_{14}$ (v. Liebig) 896.
Verbindung $C_{86}H_{64}O_{15}$ (v. Liebig) 896.
Verbindung $C_{92}H_{72}O_{15}$ (v. Liebig) 896.
Verbindungen, aromatische, Einw. von Acetylnitrat (Pictet, Khotinsky) 1246; Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526; Halogenisierung bei der Reduktion von nitrierten (Blanksma) 468; Motoisomerie (Knoevenagel) 802. — isomere, Löslichkeit (Charitschkow) 1788. — kondens. anorgan., Nomenklatur (Alvarez) 788. — Leitfähigkeit (v. Hasslinger) 1524. — mehrkernige, räumliche Auffassung (Kaufler) 1126. — organische, Best. der Halogene (Bianchi) 664. — ungesättigte, (Posner) 812; Additionswärme von Br (Luginin, Kablukow) 410; Einw. von Hydroxylamin (Posner, Oppermann) 89; v. Organomagnesiumverbb. (Kohler) 559.
Verbrennungswärme, Anwend. der calorimetrischen Bombe (Fries) 1510.
Verdampfung (Tandler) 1612.
Verdauung (London, Polowzowa) 126; (London) 127. 415. — des Eiweißes (Grimmer) 182. — durch Nahrungsmittelfermente (Grimmer) 1685. — Einfluß v. Pflanzenenzymen (Ellenberger) 859. — künstliche, von pflanzlichen Nahrungsmitteln (Rothe) 1848. — peptische, Hemmung durch Bindung von HCl durch amphotere Aminokörper (Jastrowitz) 183. — u. Eiweißabbau (Grimmer) 1848. — von abgebautem Eiweiß (Abderhalden, Oppler) 1844. — siehe auch: *Stoffwechsel.*
Verdauungsfermente, siehe: *Fermente.*
Verdauungstrakt (A. Müller) 577.
Veresterung, siehe: *Ester.*
Verharzungszahl von Schmieröl (Kissling) 514.
Verseifung (Lewkowitsch) 880; (Fanto, Stritar) 1488.
Verseifungszahl, Anw. v. alkoh. KOH oder NaOH (Holde) 1756.
Verteilung (Michael, Hartman) 795.
Vesipyrin (Zernik) 1065.
Vetiveröl (Schimmel & Co.) 1414.
Vicia faba, Atmung ohne Alkoholbildg. (Palladin, Kostytschew) 1441.
Vicianin (Bertrand) 282. 1440. — Verteilung in Leguminosenkörnern (Bertrand, Rivkind) 856.
Villarsit (Colomba) 581.
Vinopyrin 1450.
Vinylacrylsäure (Döbner) 584.
Vinylanisol, Bldg. (Léger) 1434.
Vinylidenoxanilid (Tschugajew) 707.
Vinylketone (Blaise, Maire) 974. 1488.
Vinylpyridin (Löffler, Grosse) 1431.
Viscolan 580; (Zernik) 1065.
Viscosimeter (Lunge) 947.
Viscosität, Bez. zur Gasabsorption (Trautz, Henning) 8. — in Lösungsmittelgemischen (Jones, Bingham etc.) 821. — v. flüss. Mischungen (Dunstan, Wilson) 1009. — v. Gemischen u. Einw. v. Suspensionen etc. (Beck, Ebbinghaus) 1235; (Beck, Treitschke etc.) 1235. — v. geschmolzenen Salzen (Lorenz, Kalmus) 1659. — von zähen Fll. (Ladenburg) 1236; und plast. Körpern (Glaser) 1563.
Vitiatin (Kutscher) 1593.
Vogtit (Hlawatsch) 497.
Volumen (Traube) 785. 923. 1087. — gelöster Stoffe (Lumsden) 1088.
Volumenstere (Traube) 923.
Vulkanische Asche, Gesteine, siehe: *Asche, Gesteine.*
Vulkanische Produkte, Spektroskopie (Nasini, Anderlini) 872. — Staukegel der Montagne Pelée (Lacroix) 662.
Vulkanismus (Brun) 296.

Wacholder, siehe: *Juniperus.*
Wacholderöl (Schimmel & Co.) 1414.
Wachs, der Palme Raphia Ruffia (Haller) 1699. — Extraktion aus Früchten, Rohstoffen (Naßextraktion) 859*. — Verseifung (Buchner) 911. 1079; (Bohrisch) 1078. — von Insekten (Buchner) 359.

Wachsharz (Potonié) 661.
Wachstum, künstliches (Leduc) 524.
Wägeglas (Guttmann) 201.
Wärme, calorische und elektrische (Berthelot) 606. — spezifische, allotroper Modif. u. Temperaturabhängigkeit (Wigand) 1007. 1008; Bez. zum Siedepunkt (Westman) 1477; zu Temp. u. Dichte (Dalton) 1378.
Wärmeleitfähigkeit, bei gewöhnlicher und tiefer Temp. (Macchia) 607. — u. elektr. Leitfäh. (Koenigsberger) 1481.
Wärmestrahlung der Sonne (Féry, Millochau) 84.
Wärmetheorem, bei kondensierten Systemen (Nernst) 687. — von Nernst (Abel) 788.
Waldensche Umkehrung, siehe: *Drehung, optische.*
Warenkunde (Hanausek) 1449.
Waschen von Niederschlägen, automat. (Machan, Neumayer) 1005; (Raikow) 1006.
Wasser, App. zum Dest. (Christ & Co.) 426. — App. zur Synthese (Müller) 1086. — aus Grosnyer Bohrlöchern (Charitschkow) 295. — bakteriol. u. mkr. Unters. (Kuckuk) 1151. — Best. der Härte (Mayer, Kleiner) 1704; der HNO_3 (Haastrup) 189; (Ristenpart) 1608; des Pb (Egeling) 1600; von Chlor (Shutt, Charlton) 372; von NH_3 (Buisson) 1456. 1704. — Brechung (Gifford) 526. — Brechung f. elektr. Wellen (Colley) 1303. — D. v. Mischungen mit Pyridin (Holmes) 18. — der Brauereien (Seyffert) 1710. — der Drainage (v. Seelhorst) 288. — der Gruben, Radioaktiv. (H. W. Schmidt) 1146. — der Leitung, V. v. Mn (Lührig, Blasky) 1466. — der Oberfläche, Reinig. durch Filtration, Lüftung u. Durchlichtung (Köhler) 1709. — der Thermen, Entstehung (Gautier) 60. — des Bodens in Breslau, Verschlechterung (Lührig) 1710. — des Grundes, Enteisenung und Entbräunung (Wernicke, Weldert) 1760. — des Meeres, V. v. Azoto- u. Nitrobakterien (Benecke, Thomsen) 1210. — des Regens, V. v. Dimethylamin (Charitschkow) 1219. — des Rheins, Einfl. der Niederschläge u. Abwässer (Steuernagel, Grosse-Bohle) 1556. — Dissoziation beim Erwärmen (Schoorl) 503. — Einw. v. fein verteilt. Fe (Birnie) 1771. — Enteisenung (Schlegel, Merkel) 1709; nach d. Baryt-Kalk-Verf. (Welwart) 1359. — in Krystallen (Coblentz) 604. — Konstit. (Ensrud) 1168. — Leitfäh. bei Ggw. v. Ra-Emanation (Grassi) 1381. — Li-haltiges, Wrkg. auf die Magensaftsekretion (Mayeda) 577. — Nachweis, v. Fe (Klut) 1512; in Typhusbacillen (Hilgermann) 514. — Reinigung (Dünkelberg) 440*; Beaufsichtigung (v. Cochenhausen) 188; mittels $Fe(OH)_3$ (Schweikert) 427. 998. — Rückstände in Kontaktbetten (Debedin) 1818. — Umwandlungspunkt (Beck, Ebbinghaus) 204. — Unters. u. Weichmachung (v. Cochenhausen) 188. — Verbess. durch Aluminatsilicate u. Zeolithe u. Reinigung von Mn (Gans) 1644. 1645. — Verdampfungswärme zwischen 30 u. 100° (Henning) 926. — Verteilung zw. Kühler u. Wasserbad (Wagner) 1378. — von Kanälen, Nitrifikation (Reid) 1818. — v. Ostende, artesisches (Gautier, Moureau) 1758. — v. Sciacca, Geh. an Li (Abati) 987. — Wärme bei der Mischung mit A. (Bose) 1564. — zum Trinken, Best. des Mn (Noll) 1228; (Lührig, Becker) 1287; Beurteilung (Baehr) 885; Nachweis von Typhusbazillen (Ditthorn, Gildemeister) 425; Reinigung mit Dünkelbergfiltern (Noll) 1228; Sterilis. u. Filterung nach d. Ferrochlorverf. (Thumm, Schiele) 1556; Unterscheid. mittels elektr. Widerstands (Negreanu) 1350. — Zusammendrückbarkeit (Grimsehl) 1006. — siehe auch: *Eis, Hydrate, Regen.*
Wasserdampf, Dissoz. bei hoher Temp. (Langmuir) 6. — Sättigungsdruck (Henning) 1565.
Wassergas (Kaiser) 1298.
Wasserleitungsröhren, Einw. von galvan. Elektrizität (John) 1298.
Wasserstoff, Absorption durch wssg. Lsgg. (Hüfner) 446. — Atomgew. (Berthelot) 606. — Ausscheid. bei Atmung der Pflanzen (Kostytschew) 288. — Best. im O (Graefe) 756. — Darst. aus H_2O u. Na (Teclu) 1562. — Diffusion v. elektrolytischem durch Pd (Lessing) 982. — direkte Verb. mit C (Pring, Hutton) 228. 1397. — Einfl. auf die elektromotorische Kraft von Eisen (Richards, Behr) 1175. — Einw. auf Si u. SiO_2 (Dufour) 867. — elektr. Entladung im Gemisch mit verd. O (Kirkby) 1307. — Explosionsgrenze mit Luft (Teclu) 1770. — Grenzkurve (Happel) 1375. — Okklusion durch Fe (Heyn) 1486. — Oxydation durch Bakterien (Nabokich, Lebedew) 828. — Oxydation durch H_2SO_4; Einfl. v. Katalysatoren (Milbauer) 982. — Rk. mit O; Geschwindigkeit (Rowe) 1661. — Reduktionswrkg. v. okkludiertem (Fokin) 324. — Selbstumkehrung von Linien (Wood) 932. — Spektren (Dufour) 823. — stationärer Zustand zwischen polaris. Elektroden (Eucken) 1767. — Verbrennung in O (Teclu) 1561. — Verh. v. posit. Strahlen (Thomson) 1769. — Zusammendrückbarkeit u. Kondens. mit CO_2 (Verschaffelt) 447.

Wasserstoffsauerstoffkette, elektromot. Kraft (Lewis) 78.
Wasserstoffionen, als Keimungsreize (A. Fischer) 1686. — Best. in Fll. (Salm) 502. — Beweglichkeit (Drucker) 1098.
Wasserstoffperoxyd (Merck) 1082*. 1083*. — acetanilidhaltiges (La Wall) 748. — Anw. zum Haltbarmachen von Butter (A. Hesse) 129; zur Sterilisation (Silfverling, Franzén) 918*; zur Sterilisation v. Milch (Rousseau) 1144; zur Trennung von Cl u. Br (Jannasch) 64. — Best. (Rupp, Mielck) 1358. — diastat. Katalyse (Van Laer) 389. — Einw., auf Diphenylamin (Uschakow) 466; von Holzkohle (Lemoine) 1246; von Licht auf d. Zers. (Trautz) 209. — Katalyse in Ggw. von Blut (Filippi) 905. — katalyt. Zers. durch Pt (Freundlich) 442. — Potential (Haber, Patterson) 821; (Patterson) 524; (Haber) 686. — thermische Bldg. u. Bezieh. zu O_3 u. NO (F. Fischer) 445; (Fischer, Marx) 85. 689. 1170. — Wrkg. in der Milch (Wulff) 981. — Zers. von Legg. (Fischer) 1067.
Wechselstrom, elektrolyt. Anwend. (Coppadoro) 1802; Gleichrichtung (Sebor, Šimek) 1287. — Galvanometer als Nullinstrument (v. Ubisch) 1609.
Wein, Best. der flüchtig. S. (Boetticher) 871; des Alkohols (E. Fischer) 767; des Alkohols bei essigstichigem (Boettgen) 187; des Extraktes (d'Arsonval, Bordas) 82; von SO_2 (Vetere) 1640; von Salicylsäure unter Anw. von CS_2 (Dubois) 1708. — Bitterkrankheit (Trillat) 746. — Darst. mit Disulfit u. Lambrusco (Pantanelli) 579. — Gehalt an Lecithanen (Plancher, Manaresi) 285. — Nachweis von Weinsäure (Sullivan, Crampton) 874. — Prüfung des Alterns (Malvezin) 518. — Reduktion von Nitraten (Rossi, Scurti) 285. — Rolle der SO_2 und aldehydschwefligen S. (Seifert) 286. — roter, Best. der Chloride (Goyaud) 1078; Farbstoff (Cari-Mantrand) 185; färbende Subst. und fremde Farbstoffe (Jean, Frabot) 1157; (Astruc) 1708. — Summe von A. + Säure (Gautier) 129. — von Mascara (Jalade) 1448. — von Österreich (Haas) 654. — von Persien (Lecomte) 981. — V. von Wein- u. Citronensäure (Jörgensen) 1226; von Borsäure (Azzarello) 184.
Weinessig, siehe: *Essig*.
Weinsäure, Äthylester, Drehung in versch. Lösungsmitteln (Patterson, Mc Millan) 1481; Drehung opt. (Patterson, Thomson) 1878. — Amide, Einfl. v. Substituenten auf die opt. Aktivität (Frankland, Twiss) 711. — Best. (Jörgensen) 1224. — Cerisalz (Barbieri) 1529. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Doppelsalz $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot KNO_3$ (Karandejew) 1182. — Einfl. v. Diphenyljodonium- u. Tl-Verbb. auf d. Drehung (Přibram) 1402; v. alkal. Cu-Leg. auf die Drehung (Grossmann) 25. — Einw. von Formaldehyd u. Pikrinsäure (Orlow) 1182. — Mg-Salz u. NaH-Salz (Makowezki) 802. — Menthylester (Patterson, Kaye) 712. — meso-, Amylester (Guye, Gautier) 1660; B. aus Phenol (Kempf) 32. — Nachweis als Calciumtartrat (Sullivan, Crampton) 374; (Oetker) 762. — Natriumarsenylsalz, Drehung (Grossmann) 461. — saures K-Salz, als Normalmaß (Carles) 1705. — saures Mg-Salz (Johnsen) 1594. — Zr-Salz (Rosenheim, Frank) 1020.
Weißblech, Unters. (Westerkamp) 1807. — Entzinnen v. Abfällen mittels Cl (Goldschmidt) 815*.
Weizen, Proteine (Chamberlain) 177; des Kornes (Osborne, Harris, Clapp) 484. 485. — Wasserverbrauch (v. Seelhorst) 290.
Weizenmehl, siehe: *Mehl*.
Wellen, Hertzsche, u. Metalle (v. Geitler) 1240.
Wertigkeit, siehe: *Valenz*.
Whisky, Best. v. Aldehyden u. Furfurol (Schidrowitz) 1708; v. Estern, Aldehyden u. Furfurol (Tolman, Trescot) 192.
Widerstandsthermometer, siehe: *Thermometer*.
Willemit (Canfield) 840.
Wismut, Atomgew. (Clarke etc.) 523. — elektrolyt. Fällung u. Trennung (Sand) 1460. — fünfwertiges (Hutchins, Lenher) 988. — Legierungen mit Sn, Pb u. Cd (Stoffel) 1810; mit Th (Chikashigé) 149. — Leitfäh. (Bädeker) 1567. — Trennung von Ag u. Cd (Jannasch, Heimann) 428. — volumetr. Best. (Moser) 1224.
Wismutbromid, Doppelsalz mit CaBr (Hutchins, Lenher) 988.
Wismutchromat (Cox) 527.
Wismutjodid (Birckenbach) 1395.
Wismutoxydul (Herz, Guttmann) 1177.
Wismutperoxyd (Gutbier, Bünz) 452.
Wismutsulfid, Löslichkeit (Weigel) 794.
Wismutsulfür (Herz, Guttmann) 1177.
Wismutverbindungen, Oxydation bei Ggw. v. NaON (Gutbier, Bünz) 452.
Wolfram, Best. im Wolframstahl (v. Knorre) 993. — Legierungen mit Mn; Darst. (Arrivand) 12.
Wolframdioxydifluorid (Ruff, Eisner etc.) 870.
Wolframhexachlorid, Einw. v. N_4S_4 (Davis) 223.
Wolframhexafluorid (Ruff, Eisner etc.) 869.

Wolframoxytetrafluorid (Ruff, Eisner etc.) 870.
Wolframsäure, Best. in Wolframerzen (Watts) 760. — Einw. v. W. auf Salze (Wells) 939.
Wolframstahl, elastische Konstanten und Magnetisierung (Honda, Terada) 516.
Wolframtetrachlorid, Verb. mit N_4S_4 (Davis) 228.
Wolle, App. zur Darst. einer Pottaschelsg. (Bernhardt) 79*. — Bindung des S (Grandmougin) 1604. — Einw. v. Säuren (Gelmo, Suida) 858. — gechlorte (Grandmougin) 139.
Wollfett, Unters. (Herbig) 517. — Zerlegung (A.-G. Nordd. Wollkämmerei) 858*.
Wollschmalz, V. v. Cottonöl (Welwart) 1467.
Woltersphosphat, Wrkg. (Stutzer) 289.
Wurmsamenöl, amerikan. (Brüning) 56.
Wurtzit, Löslichkeit (Weigel) 794.
Wurzelsäfte (André) 356.

Xanthan (Fosse) 116.
Xanthin, Affinitätskonstante (Wood) 540.
Xanthon (Fosse) 279. — Fluorescenz (Stark, Meyer) 1526.
Xanthorrhoea preisii, Anw. zur Darst. v. Alkohol (Mann) 812.
Xanthoxalanil (Ruhemann) 740.
Xanthoxaloäthoxylanil (Ruhemann) 740.
Xanthoxalocumidil (Ruhemann) 740.
Xanthoxalonaphthylanil (Ruhemann) 740.
Xanthoxaloxylidil (Ruhemann) 740.
Xanthoxylin N u. S (Gordin) 169.
Xanthoxylindibromid (Gordin) 169.
Xanthoxylum aubertia, äth. Öl (Schimmel & Co.) 1414.
Xanthoxylumrinde (Gordin) 169.
Xanthydrol (Fosse) 279. — Einw. von NH_2OH u. Semicarbazid (Fosse) 116.
Xanthylacetophenon (Fosse) 117.
Xanthylcyanessigsäure u. Derivate (Fosse) 116.
Xanthylessigsäure u. Derivate (Fosse) 116.
Xanthylmalonsäure u. Derivv. (Fosse) 116.
Xanthylpropanon (Fosse) 117.
Xenon, Zustandsgleichung (Happel) 206.
Xenotim (Tschernik) 1215. — Absorptionsspektr. (Becquerel) 1090.
X-Strahlen, siehe: *Strahlen.*
Xylenol, Mischbarkeit der alkal. Lsgg. mit wasserunl. Verbb. (Scheuble) 1088. — Überführ. in Alkylidendihydrobenzole (Auwers, Köckritz) 1583.
Xylidin, Benzoylverb. (Butler) 106. — Trennung der m- u. p-Verb. (Bogert, Wiggin etc.) 975.
Xylol, Schmelzp. (Guttmann) 1665. — Oberflächenspannung (Renard, Guye) 1478. — Oxydation (Law, Perkin) 1188.
Xylolazonaphthol, Verbrennungswärme (Lemoult) 76.
Xylose, Einw. v. Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107.
Xylylaldehyd (Auwers, Hessenland) 1582.
Xylylazdioxdiazincarbonsäure, Ester (Jovitschitsch) 176.
Xylylbromid (Ciesielski) 1793.
Xylylcyanamin (Pierron) 543.
Xylylcyanid (Ciesielski) 1793.
Xylylenoxyd (Willstätter, Veraguth) 1188.
Xylylhydrazinoessigsäure u. Derivate (Busch, Meussdörfer) 1036.
Xylylisonitrosoglykokoll, Ester (Jovitschitsch) 176.
Xyol 580.

Yahourth (Metschnikow) 1212.
Yoghourt (Bertrand, Weisweiller) 1277.
Yohimbin, Wrkg. auf d. Herzmuskel (F. Müller) 576.
Ytterbinerde (Bettendorff) 1286.
Ytterbium, Abscheid. (Haitinger, v. Lang) 1019. — Atomgew. (Clarke etc.) 528. — Homogenität (Auer v. Welsbach) 1069.
Yttrium, Abscheid. (Haitinger, v. Lang) 1019.
Yttriumgruppe, Trennung (Bettendorff) 1285; (James) 1705. — s. auch: *Erden, seltene.*
Yttriumnitrat u. Mischkrystalle (Haitinger, v. Lang) 1019.
Yttriumsalze, katalyt. Wrkg. (Barbieri, Volpino) 1529.
Yttriumthoriumurantitanat (Hidden, Warren) 1146.
Yttrocerit (Tschernik) 1216.
Yttrocrasit (Hidden, Warren) 840. 1146.

Zein als Nahrung, Wrkg. v. Tryptophanbeigabe (Willcock, Hopkins) 416.
Zellen, Einw. der alkal. Phosphate (Bokorny) 355. — künstliche (Bornier) 685; (Charrin, Goupil) 685; (Cerbeland, Morand) 685. — Membranen (Leduc) 524. — Nachweis von P (Scott) 418. — oszillator. Entladung v. polaris. (Krüger) 886.
Zellkerne, Einfluß auf die Säurebildung im Ei (Loeb) 181.
Zellmembrane, pflanzliche (König) 58. — ultramikroskop. Unters. (Gaidukov) 643.
Zellstoff, Fabrikation (Klein) 381. — und Kolloidchemie (Vieweg) 677.
Zellstoffabrikation, Abwasser (Vogel) 1761. — Beseitigung der Gerüche (Levin) 488*.
Zement (Kochs) 429. — Abbindezeit (Gary) 988. — Erhärtung, Rolle der Kolloidstoffe (Rohland) 1229. — Industrie (Blount) 75. — s. auch: *Portlandzement etc.*

Zementit (Schenck, Semiller etc.) 1615.
Zentrifuge (Körner) 317.
Zeolithe (Zambonini) 657. — künstliche, Anw. zur Verbesserung v. Wasser (Gans) 1644.
Zeophyllit (Cornu) 1509.
Zersetzungsspannung (Flaschner) 1527.
Zieger, V. von Buttersäuregärung (Freudenreich, Jensen) 868.
Zimphen 581.
Zimt, Verfälschung (v. Czadek) 288.
Zimtaldehyd, Diphenylhydrazon (Maurenbrecher) 18. — Einw. von Ozon (Harries, Temme) 629. — Phenylhydrazon, Verb. mit Pikrylchlorid (Ciusa, Agostinelli) 1588.
Zimtalkohol, Einw. von Natriumammonium (Gablay) 410.
Zimtrinde, Gehalt an Calciumoxalat (Hendrick) 746.
Zimtsäure, Cersalz (Morgan, Cahen) 1790. — Diffusionskoeff. (Eucken) 1768. — Einw. von Br (Barrett, Lapworth) 1580. — Ester, Einw. v. NH_2OH (Posner) 812; Hydrierung (Darzens) 1181. — Geschwind. der Br-Addition (Herz, Mylius) 247. — Isomere (Erlenmeyer, Barkow etc.) 962. — Kondens. des Chlorids mit Kresol (Neurath) 720. — u. Ester, Addition von Br (Sudborough, Thomas) 411.
Zink, Auflsg. in Säuren u. Subst. des Cu (Vandevelde) 1892. — aus Messing, Auflösen in Quellwasser (Aberson) 771. — Ausscheid. von Cu, Auflsg. in SS. (Vandevelde) 1892. — Best. als Calcium-Zinkat (Bertrand, Javillier) 424; durch Elektrolyse (Foerster) 62; in Erzen (Walker, Schreiber) 1076; (Stone, Waring), 1599; mittels Ferrocyanid (Seaman) 1076. — Fällung (Bertrand, Javillier) 1228; mit Guanidincarbonat (Grossmann, Schück) 158; elektrolyt., mittels rotier. Elektroden (Price, Judge) 1076; und Trennung (Sand) 1460. — Ion, Beweglichkeit (Drucker) 1098. — Legierungen mit Th u. Fe (v. Vegesack) 620; mit As u. Kp (Friedrich, Leroux) 1729; mit Ni, elektrolyt. Abscheidung (Schoch, Hirsch) 1778. — photoelektr. Ermüdung (Allen) 699. — Titration mit Na_2S (Hassreidter) 1459; (Hugbrechts) 1459. — Trennung v. Ni, Co, Fe u. Mn (Funk) 1077. — ultraviolette Duplets (Stark, Kinoshita) 219. — Verh. von CdO bei der Herst. (Doeltz, Graumann) 1395. — volumetr. Best. (Muller) 843. — V. in Alkoholen (Roman, Delluc) 1459; (Guérin) 1077. — Wrkg. auf 1 Mol. W. (de Forcrand) 146. — Zeemaneffekt (Weiss, Cotton) 699.
Zinkamalgam, Energieänderung beim Verdünnen (Richards, Forbes) 1774.
Zinkblende (Colomba) 581. — Dest. der gerösteten (Doeltz, Graumann) 1362. — Löslichkeit (Weigel) 794. — Rösten (Truchot) 1291.
Zinkerze, Analyse (Stone, Waring) 1599.
Zinkhydroxyd (P. C. E. Meyer) 76*.
Zinkmineralien, Analyse (Muller) 1223.
Zinkperoxyd, Best. (Rupp, Milek) 1353.
Zinksulfat, Calcination bei Ggw. v. ZnO (Pommerenke) 1888. — Verh. beim Rösten der Zinkblende (Doeltz, Graumann) 1467; der Lösung im Licht (Verda) 1392. — verunreinigtes (Kollo) 1889. — Zers. beim Aufbewahren (Kollo) 1389; von Lsgg. (Verda) 1892.
Zinksulfid (Frölich) 857*; (de Stucklé) 857*. — Flüchtigkeit (Doeltz, Graumann) 1466. — Löslichkeit (Weigel) 794.
Zinksulfidfarben (Giband, Bang) 1763*; (Malzac 1768*.)
Zinkverbindungen, Triboluminescenz (Karl) 1728.
Zinn, Äschern mit Pb (Dechert) 1606*. — Best. in Legierungen (Low) 991; in Zinnbleilegierungen (Westerkamp) 1807. — der Seide, Löslichkeit in HF (Gianoli) 1602. — Legierungen mit Cu (Shepheard, Blough) 827; mit Ni (Vigouroux) 1664; mit Pb, Bi u. Cd (Stoffel) 1810; mit Te (Puschin) 1727; mit Ag (Petrenko) 1311; mit Ag, Dest. (Moissan, Watanabe) 702. — Reizwrkg. v. kolloid. auf d. Keimung (Micheels, de Heen) 1441. — spez. Wärme u. Dichte (Wigand) 1007. — Trennung von Cd (Jannasch, Heimann) 423; von Mn, Fe u. Cr durch Elektrolyse (Puschin) 305. 1755; elektrolyt. von As (Lampén) 1224. — v. China (Browne) 1153.
Zinn ..., s. auch: *Stann* ...
Zinnchlorid, Best. von NaCl (Heermann) 586. — Darst. aus Weißblechabfällen (Goldschmidt) 815*. — Verteil. zwischen W. u. Xylol (Lüppo-Cramer) 1086.
Zinnerze, im Erzgebirge (Mann) 499.
Zinnoxysulfid, kolloidales, weißes (Schmidt) 397.
Zinnsulfid (Hawley) 819.
Zirkon, kryst. (Guertler) 1518*. — Lichtschein (Brauns) 986.
Zirkonhydroxyd, kolloidales (Müller) 698; (Rosenheim, Hertzmann) 1021.
Zirkonnitrat (Müller) 698; (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonoxysulfide (Hauser) 1174.
Zirkonsalze (Müller) 698; (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonsilicat, argon- und heliumhaltiges (Kitchin, Winterson) 291.
Zirkonsilicid (Hönigschmid) 324.

Zirkonsulfate, komplexe (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkontartrat (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkontetraacetat (Rosenheim, Hertzmann) 1021.
Zirkontetrachlorid u. Komplexverbb. (Rosenheim, Hertzmann) 1021.
Zirkonylacetat (Rosenheim, Hertzmann) 1021.
Zirkonylbromid (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonylchlorid (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonylnitrat (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonylsalpetersäure (Rosenheim, Frank) 1020.
Zirkonylschwefelsäure (Rosenheim, Frank) 1020.
Zitr . . ., siehe: *Citr* . . .
Zucker, Auf- u. Abbau in d. Natur (Löb) 1808. — Best. (Bang) 875; der reduzierende Substanzen in Lösungen (Pellet) 71; mittels Fehlingscher Lösung (Kelhofer) 875. — brauner (Pellet) 1292. — des Blutes (Pflüger) 1841. — Einw. von alkal. Cu-Lsg. auf das Drehungsvermögen (Grossmann) 25; von HNO_3 bei Gegenwart von V_2O_5 (Naumann, Moeser etc.) 1024. — Lagerung in der Rübenwurzel (Briem) 1439. — Nachw. im Harn nach Almén u. Worm-Müller (Hammarsten) 877. 1079; (Pflüger) 590. 1079. — optische Analyse u. elektrische Entfärb. von Lsgg. (Wiechmann) 71. — roher (Dušek) 75; aus Zuckerrohr (Pellet) 510. — Vergärung ohne Enzyme (Buchner, Meisenheimer, Schade) 862. — volumetr. Best. (Watt) 768. — Zers. durch Hitze (Robart) 1602. — s. auch: *Invertzucker*, *Saccharose*.
Zuckerarten, alkylierte, Addition v. Alkylhaloiden (Irvine, Moodie) 884. — Benzalderivate (van Ekenstein, Blanksma) 714. — Darst. aus Abfalllaugen d. Melasseentzuckerung (Andrlík) 75. — Einw. von Ozon (Harries, Langheld) 1545; von Zinkhydroxydammoniak (Windaus) 1107. — optisch isomere, Nomenklatur (E. Fischer) 799. — polarimetr. Best. im Honig (Lehmann, Stadlinger) 1555. — Reduktion mit Ca (Neuberg, Marx) 1408. — reduzierende, Best. (Bertrand) 763; der Melasse (Pellet) 677; Farbrk. mit m-Dinitrobenzol (Chavassieu, Morel) 509. — Trennung von Dextrinen (König, Hörmann) 844. — s. auch: *Hexosen*.
Zuckerfabrikation, Analyse der Prodd. (Pellet) 509. 510. 511. — aus Rüben (v. Lippmann) 771. — Best. des Kalkes in Raffinationsprodd. (Pellet) 1258; der Saccharose im Osmosewasser (Andrlík, Staněk) 1757. — chem. Kontrolle (Leroy) 511. — Einfluß des Faserstoffgehaltes von Zuckerrohr auf die Mühlenarbeit (Prinsen, Geerligs) 771. — Entwässern der Rübenschnitzel (Mauritz) 440*. — Gewinnung konz. Rübenrohrsäfte u. wasserarmer, zuckerhalt. Preßrückst. (Steffen) 1476*. — Reinheit, organ. Verhältnis u. Salzquotient (Robart) 1288; (Pellet) 1602. — Reinig. der Abwässer (Girke) 919*. — Saturation (Andrlík) 75. — ununterbrochene Diffusion (Andrlík, Staněk etc.) 999. — Wrkg. des Kalks bei d. Abwasserreinigung (Herzfeld) 1229.
Zuckerprodukte, Best. von Saccharose u. reduz. Zuckern (Wiechmann) 588.
Zuckerraffinerie, Anw. v. Calciumhydrosulfit (Descamps) 1292.
Zuckerrohrmelasse, Gehalt an reduz. Zuckern, Sulfiten u. Sulfaten (Pellet) 677.
Zuckerrüben, Analyse, techn. (Davoll) 188. — Best. des Zuckers, Einfl. v. Kolloidwasser (Pellet) 670. — Düngung mit Kalkstickstoff (Strohmer) 1451. — in trockenen Jahren (Bartoš) 497. — Katalase der Wurzel (Staněk) 573. — Kolloidwasser (Pellet) 643. — Nährstoffverbrauch (Andrlík, Urban etc.) 1451; u. Zuckergehalt d. Wurzel (Andrlík) 496. — Pluszucker (Pellet) 484. — schädlicher N (Andrlík) 1214.
Zuckersäfte, Best. der organ. Subst. (Pellet) 510; von suspendierten Niederschlägen (Gillot, Grosjean) 755. 1595; (Pellet) 1595. — Dunkelfärbung durch Luft (Schulze) 977. — Klärung, mit Phosphorwolframsäure (Pellet) 670. — Reinheit der letzten (Pellet) 677. — Reinigung von Kali u. Natron mittels Aluminatsilicaten (Gans) 852.
Zuckerschnitzel als Futtermittel (Honcamp) 907. 1702.
Zündhölzer, Fabrikation (Dubrisay) 1081.
Zündwaren, Unters. auf P 1290.
Zurgärung (Teichert) 863.
Zustand, siehe: *Aggregatzustand*.
Zustandsgleichung (Happel) 206; (Mc Crea) 924; (Lehmann) 1299. — bei Lsgg. (Berkeley) 1718. — modifiz. (Batschinski) 1008. — Van der Walssche (Fuchs) 885.
Zymase, Temp. u. Arbeit in abgetöt. Hefe (Petruschewsky) 646.
Zymin, B. phosphororgan. Verbb. (Iwanow) 651. — Temp. u. Arbeit des proteolyt. Ferments u. der Zymase (Petruschewsky) 646.
Zymogen, Peroxydase begleitendes (Bach) 574.
Zymolyt (Loevenhart, Peirce) 1210.

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
174 548	1003	177 625	76	178 841	777	179 515	382
174 712	78	177 687	439	178 842	779	179 564	382
175 044	316	177 691	431	178 878	916	179 566	1471
175 333	384	177 778	143	178 897	918	179 570	1473
175 386	142	177 858	439	178 902	1473	179 577	1473
175 453	77	177 881	918	178 934	198	179 588	1082
175 561	440	177 882	316	178 935	198	179 589	383
175 630	1003	177 940	1472	178 936	437	179 590	383
175 633	77	177 952	430	178 940	778	179 591	1164
175 751	439	177 957	859	178 944	917	179 608	1368
175 846	78	177 964	917	178 951	918	179 610	1472
175 867	142	178 013	439	178 962	919	179 627	1363
175 883	314	178 024	437	178 982	779	179 634	1475
175 884	314	178 129	774	178 983	857	179 635	1476
175 885	315	178 130	775	179 012	919	179 646	1473
175 886	316	178 133	143	179 020	776	179 671	1368
175 936	384	178 136	917	179 021	779	179 692	1475
176 173	440	178 137	917	179 022	857	179 698	913
176 243	140	178 185	856	179 037	919	179 738	198
176 279	315	178 298	196	179 046	431	179 759	435
176 456	315	178 290	197	179 072	919	179 771	1082
176 457	315	178 307	1472	179 179	857	179 772	1472
176 468	77	178 343	918	179 186	1474	179 774	1474
176 474	142	178 535	918	179 211	1001	179 781	1082
176 503	141	178 620	432	179 212	435	179 782	1470
176 506	141	178 621	437	179 224	597	179 789	1475
176 616	1162	178 631	775	179 225	778	179 814	914
176 641	597	178 635	859	179 261	918	179 825	915
176 649	141	178 644	916	179 276	920	179 826	1083
176 661	143	178 688	779	179 288	430	179 829	1367
176 690	438	178 692	916	179 294	437	179 833	1473
176 693	438	178 710	917	179 295	437	179 839	1369
176 719	439	178 740	919	179 300	433	179 847	913
176 746	78	178 762	431	179 304	433	179 881	913
177 252	1002	178 763	1469	179 305	1163	179 882	915
177 297	76	178 764	197	179 351	780	179 884	1369
177 349	78	178 769	776	179 403	1474	179 893	914
177 358	316	178 770	858	179 440	1474	179 909	1475
177 425	438	178 771	1472	179 449	859	179 915	913
177 511	440	178 803	596	179 490	1475	179 916	1366
177 520	79	178 804	858	179 513	1081	179 933	383
177 605	440	178 840	597	179 514	1081	179 934	1164

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
179 946	433	180 291	1365	181 176	1002	182 200	1518
179 947	433	180 292	1365	181 177	1002	182 201	1604
179 948	434	180 301	1368	181 178	1084	182 216	1557
179 950	1470	180 394	519	181 179	1649	182 217	1294
179 960	1370	180 395	595	181 191	1711	182 218	1295
179 961	1370	180 424	596	181 287	1649	182 221	1764
179 980	436	180 452	1471	181 288	1650	182 246	1558
179 985	1476	180 481	1368	181 324	1651	182 287	1605
179 988	1293	180 493	1518	181 326	1713	182 297	1558
179 994	1472	180 529	682	181 327	1716	182 298	1559
180 011	1366	180 553	1517	181 333	1651	182 299	1604
180 014	1470	180 554	1605	181 508	1559	182 300	1294
180 016	1368	180 562	1520	181 509	1164	182 363	1515
180 031	436	180 594	1515	181 510	1232	182 394	1713
180 052	1083	180 598	1517	181 516	1712	182 441	1516
180 069	914	180 622	773	181 593	1231	182 442	1606
180 070	1161	180 666	773	181 656	1519	182 459	1517
180 071	1162	180 667	773	181 657	1560	182 462	1605
180 087	434	180 668	774	181 658	1231	182 558	1295
180 097	1371	180 669	774	181 659	1651	182 559	1295
180 106	1471	180 672	1471	181 714	1714	182 627	1469
180 115	914	180 691	1519	181 721	1516	182 683	1712
180 118	1163	180 692	1606	181 722	1652	182 691	1469
180 119	518	180 718	1763	181 723	1652	182 764	1648
180 120	518	180 727	1516	181 782	1714	182 766	1713
180 126	1473	180 729	856	181 783	1715	182 775	1606
180 141	1163	180 730	856	181 841	1517	182 776	1470
180 147	1367	180 832	855	181 884	1515	182 943	1470
180 148	1371	180 864	855	181 888	1712	182 967	1713
180 157	680	180 875	856	181 927	1516	183 022	1606
180 162	1371	180 925	1559	181 929	1653	183 185	1560
180 168	1475	180 926	916	181 987	1763	183 328	1607
180 202	680	181 050	1471	181 991	1520	183 361	1607
180 203	681	181 116	1649	181 992	1520	183 588	1648
180 204	682	181 124	1713	182 044	1293	183 843	1607
180 208	1474	181 125	1715	182 045	1232	183 855	1608
180 288	1515	181 174	1516	182 050	1763	183 856	1648
180 290	1518	181 175	1001	182 082	1764		

Statistik der Referate.

Nach Umfang (Kolumnen). 1907. I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie
	Kolumnen														
1	—	4,1	6,9	40,7	3,9	—	—	1,0	0,6	—	2,7	11,2	3,6	2,8	1,5
2	1,2	3,0	3,2	36,9	2,6	1,4	1,1	—	1,2	—	—	7,8	1,5	2,7	1,4
3	—	—	6,3	25,4	8,0	—	1,0	1,0	—	1,6	—	8,6	—	1,9	2,2
4	1,4	8,6	15,5	54,5	4,3	—	3,0	—	—	2,7	6,6	13,0	4,1	2,3	—
5	1,7	3,3	6,0	27,8	6,4	3,5	1,0	1,0	1,2	—	1,4	11,2	1,0	2,5	—
6	—	4,6	9,9	13,7	3,4	3,7	1,9	—	—	—	—	4,6	4,0	10,2	—
7	—	4,3	9,2	30,1	7,5	1,8	2,6	—	—	0,9	3,2	14,8	2,6	1,5	1,5
8	2,2	2,9	3,8	43,0	6,3	—	1,1	—	1,4	—	3,1	6,2	4,6	2,8	2,6
9	2,2	4,6	14,3	21,0	8,5	1,4	1,8	—	—	2,5	5,2	14,6	3,4	2,5	2,0
10	—	3,8	13,7	40,5	3,1	—	1,1	—	1,2	1,2	5,6	14,9	2,9	7,6	0,4
11	4,0	3,8	6,6	32,8	5,9	1,6	2,0	1,2	—	—	3,1	9,0	4,3	5,2	0,5
12	—	4,2	6,1	30,7	4,5	—	—	—	—	2,1	—	3,5	1,2	7,1	0,6
13	2,1	3,5	15,8	34,6	4,3	—	4,5	—	—	—	2,4	10,3	3,0	2,3	1,2
14	1,3	5,6	13,7	30,4	5,0	2,5	—	1,4	3,3	—	—	12,1	1,1	3,6	—
15	2,0	5,7	7,1	38,4	5,2	—	1,1	—	—	—	3,6	10,0	3,3	3,1	—
16	1,7	3,4	7,9	29,1	3,3	1,4	2,1	—	—	1,2	4,4	9,4	2,5	1,6	—
17	1,2	5,4	6,0	26,7	6,9	—	—	—	—	1,9	2,4	7,4	2,4	3,7	—
18	1,9	6,9	6,8	25,5	7,9	1,4	—	—	—	—	2,4	9,8	4,2	7,9	1,3
19	1,7	6,8	16,4	40,9	5,0	2,3	3,1	—	1,8	2,0	1,5	11,6	3,1	7,3	0,5
20	—	5,1	5,6	15,9	3,0	1,4	—	—	—	—	2,1	5,1	—	5,8	—
21	—	6,5	4,5	15,4	5,6	—	—	1,0	—	—	—	2,1	1,6	3,3	—
22	1,5	2,5	3,0	22,5	1,6	—	2,0	—	—	—	1,3	7,1	1,7	4,5	0,3
23	1,1	3,3	2,8	18,6	2,6	1,4	—	—	—	—	1,3	4,1	4,0	6,4	2,4
24	1,2	3,1	3,4	34,8	2,3	—	—	—	—	1,3	—	6,0	2,8	4,6	0,5
25	1,3	3,8	8,8	19,4	2,3	—	—	—	—	—	1,8	6,1	3,0	1,1	0,4
26	2,1	4,7	3,4	27,7	2,7	—	0,5	—	0,6	—	—	7,0	3,3	—	—
Sa. Kol.	31,8	113,5	206,7	777,5	122,1	23,8	29,9	6,6	11,3	17,4	54,1	227,5	69,2	105,3	19,3

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1907. I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie	Summe
1	—	10	12	57	16	—	—	4	3	—	9	20	10	—	5	146
2	3	6	5	39	9	3	4	—	3	—	—	15	3	10	24	124
3	—	—	13	30	22	—	2	4	—	4	—	16	—	6	37	134
4	4	17	27	56	11	—	6	—	—	12	18	27	11	10	—	199
5	5	12	15	52	23	8	3	6	5	—	3	28	5	7	—	172
6	—	12	22	27	12	8	7	—	—	—	—	12	10	33	—	143
7	—	8	23	46	28	4	6	—	—	3	10	34	10	3	28	203
8	6	10	14	51	28	—	5	—	3	—	3	21	11	6	44	202
9	4	14	23	28	21	3	7	—	—	8	16	34	9	5	34	206
10	—	14	28	58	10	—	5	—	6	4	12	37	13	18	6	211
11	9	8	14	42	15	3	6	6	—	—	8	25	14	14	7	171
12	—	7	14	33	12	—	—	—	—	10	—	14	5	31	8	134
13	4	9	33	41	13	—	11	—	—	—	13	29	21	7	20	201
14	4	15	29	39	17	2	—	8	7	—	—	34	5	8	—	168
15	5	18	17	49	14	—	4	—	—	—	17	27	11	9	—	171
16	3	7	17	47	7	5	5	—	—	4	13	22	5	2	—	137
17	4	14	16	34	20	—	—	—	—	5	4	19	12	7	—	135
18	8	12	20	38	28	2	—	—	—	—	11	23	9	19	27	197
19	8	15	26	57	23	5	9	—	6	6	5	39	16	39	10	264
20	—	13	10	20	7	2	—	—	—	—	6	11	—	21	—	90
21	—	10	7	18	11	—	—	4	—	—	—	5	8	8	—	71
22	2	7	9	23	4	—	6	—	—	—	4	17	8	13	4	97
23	4	5	6	16	7	5	—	—	—	—	5	14	9	13	35	119
24	5	7	10	27	8	—	—	—	—	6	—	15	8	14	8	108
25	3	9	13	27	5	—	—	—	—	—	5	9	9	5	3	88
26	2	8	10	36	10	—	3	—	3	—	—	22	10	—	—	104
Sa.	83	267	433	991	381	50	89	32	36	62	162	569	232	308	300	3995

Verzeichnis der Abbildungen.

1. F.-Kurve des Cholesterinacetats bei steigendem Phytosterinzusatz (Jaeger) 15.
2. App. zur Sublimation (Kempf) 33.
3. App. zur Abscheid. von SiF_4 (Hileman) 65.
4. App. zur Best. v. Campher (Arnost) 70.
5. Darst. der Lsg. gleichioniger Salze (Jänecke) 82.
6. Bürettenanordnung (Pannertz) 318.
7. App. zum Aufbewahren von u. Titrieren mit Lauge (Van Ledden Hulsebosch) 370.
8. App. zur Best. der flüchtigen S. im Wein (Boetticher) 371.
9. App. zur CO_2-Best. in Bier (Reinke, Wiebold) 371.
10. Mikr. Bild von Ca-Tartrat (Sullivan, Crampton) 374.
11. Schmelzkurve einer anisotropen Fl. (Rotinianz, Rotarski) 469.
12. App. zur Unters. armer Gase durch Absorption (Gülich) 500.
13. u. 14. Extraktionsapp. zur Best. des Wasserlösl. im Leder (Godfrin) 501.
15. Gasentwicklungsapp. Steiger) 521.
16. Gasentwicklungsapp. (Burger, Neufeld) 521.
17. u. 18. Hahn zum Gasentwicklungsapp. (Burger, Neufeld) 521.
19. Automat. Quecksilberluftpumpe (Bodenburg) 602.
20. Autolysator (Strache, Jahoda, Genzken) 662.
21. App. zur Gasanalyse (Pfeiffer) 663.
22. u. 23. App. zur Gerbsäurebest. (Vaubel, Scheuer) 675.
24. Heberpipette (Reiff) 781.
25. Destillationsaufsatz für N-Best. (Bloch) 781.
26. u. 27. Gasentwicklungsapp. (Truffi) 782.
28. Spektralbrenner (Beckmann) 783.
29. App. zur volumetr. Glucosebest. (Lami) 842.
30. u. 31. Quecksilberluftpumpe (v. Reden) 922.
32. App. zur S-Best. in Eisen etc. (Barraud) 988.
33. Sublimationsapp. (Skworzow) 1005.
34. Abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarer Leere (Ubbelohde) 1085.
35. Fettextraktionsapp. (Fraps) 1086.
36. App. zur Synthese von HCl u. H_2O (Müller) 1086.
37. App. zur Wasserdampfdest. (Berl, Smith) 1108.
38. Gärungssaccharometer mit Glycerinindicator (Goldmann) 1149.
39. App. zur Best. von W. in Butter (Gray) 1150.
40. Absorptionsapp. (Pfyl) 1165.
41. App. zur Elektrolyse von HCl (Brownlee) 1165.
42. App. zur Molekulargewichtsbest. von Ölen u. Fetten (Normann) 1207.
43. App. zur Analyse von chromhaltigen Eisenprodd. (Gallo) 1222.
44. App. zur F.-Best. (Thiele) 1233.
45. Erstarrungsdiagramm des Systems Tl + Pb (Kurnakow, Puschin) 1244.
46. Ureometer (Neveu) 1283.
47. Kühler (Kobe & Co.) 1297.
48. Messung der elektr. Brechungskoeffizienten von Fll. 1304.
49. Kurve der Verdampfungsgeschwind. v. PbO (Doeltz, Graumann) 1391.
50. Sublimationskurve von ZnO u. CdO (Doeltz, Graumann) 1395.
51. Kaliapp. (Carrasco) 1454.
52. Chlorcalciumrohr (Carrasco) 1454.
53. App. zur As-Best. (Schaefer) 1511.
54. Gefrierrohr zur Molekulargewichtsbest. in Chlf. (Stobbe, Müller) 1682.
55. App. z. Best. v. Fettsäuren (Goske) 1703.
56. Fusiometer (Küttner, Ulrich) 1703.
57. App. zur elektrolyt. Trennung mittels Membran (Magri, Ercolini) 1705.
58. App. zur refraktometr. Best. v. Milch u. Sahne (Baier, Neumann) 1707.
59. u. 60. Potentialkurven (Puschin) 1725.
61. Luftbad mit Heizplatte (Campbell) 1765.
62. App. zur CO_2-Best. (Teclu) 1766.
63. Gasentwicklungsapp. mit höherem Druck (Teclu) 1766.
64. App. zur Best. der Explosionsgrenzen in Gasgemischen (Teclu) 1769.
65. Wasserfang bei der Fettbest. mit CCl_4 (Vollrath) 1810.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1907, Januar bis Juni (C. 1907. I.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Zeitschriften haben nur dann Berücksichtigung gefunden, wenn daraus Separata übersandt worden sind, die inhaltlich zum Referieren geeignet erschienen.
Über Sitzungsberichte und Dissertationen ist nicht referiert worden.

Zugleich als Zeittafel für 1907. I. dienend.

American Chemical Journal	37.
American Journal of Pharmacy	79.
American Journal of Physiology, The	17.
American Journal of science (SILLIMAN)	[4] 23.
Analyst, The	32.
Annalen der Chemie s. LIEBIGS Annalen.	
Annalen der Physik	[4] 21. 22.
Annales de Chimie analytique appliquée	12.
Annales de Chimie et de Physique	[8] 9. 10.
Annales de l'Institut Pasteur	22.
Annales scientifiques de l'Université de Jassy	4.
Anzeiger der Akad. der Wiss. Krakau	1906.
Apotheker-Zeitung	22.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt	25.
Archiv der Pharmazie	245.
Archiv für Anatomie und Physiologie (HIS und ENGELMANN). Physiologische Abteilung	1907.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen u. der Tiere (PFLÜGER)	116. 117.
Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie	56.
Archiv für Hygiene	59—61.
Archiv für klinische Medizin, s.: Deutsches Archiv für klin. Medizin.	
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève)	[4] 23.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles	[3] 11.
Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini	6.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	2.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma)	[5] 16. I.
Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie	9.

Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft . . . **24. 25.**
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft . . . . . 40.
Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) . . . . 17.
Berliner klinische Wochenschrift . . . . 44.
Biochemische Zeitschrift . . . . . 8.
Bollettino chimico farmaceutico . . . . 46.
Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg . . . . [5] **23. 24.**
Bulletin de l'Académie royale de Belgique (Classe des Sciences) . . . . 1907.
Bulletin de la Société chimique de Belgique (früher: Bull. de l'Assoc. Belge des Chim.) . . . . 21.
Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie . . . . 24.
Bulletin de la Société chimique de France . . . . . [4] 1.
Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest (Buletinul Societaţii de Ştiinţe) . . . 15.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . 30.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse . . . . . 76.
Bulletin des Sciences Pharmacologiques . . . . 14.
Chemical News . . . . 95.
Chemiker-Zeitung . . . . 31.
Chemische Industrie, Die . . . . 30.
Chemische Revue über die Fett- u. Harz-Industrie . . . . 14.
Chemische Zeitschrift . . . . . . 6.
Chemisch Weekblad . . . . . . 4.
Collegium . . . . 1907.
Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris) . . . . 144.
Deutsche Essigindustrie, Die . . . 11.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . 33.
Deutsches Archiv für klinische Medizin . . . . **88. 89.**
Elektrochemische Zeitschrift . . 13. 14.
Färberzeitung . . . . 18.
Gazzetta chimica italiana . . . 36. II.
Gesundheits-Ingenieur . . . . . 30.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 56.
Gummi-Zeitung . . . . 21.
Hygien. Rundschau . . . . 17.
Jahrbuch f. Mineralogie, s.: Neues Jahrbuch.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . 42. [N. F. 35.]
Journal de Chimie Physique . . . 5.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . [6] 25.
Journal der Russischen Physikal.-Chem. Gesellschaft . . **38. 39.**
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung . . . . 50.
Journal für Landwirtschaft . **54. 55.**
Journal für prakt. Chemie . [N. F.] 75.
Journal of Biological Chemistry (The) . . . . **2. 3.**
Journal of Physical Chemistry (The) . . . . 11.
Journal of Physiology (The) . . . 35.
Journal of the American Chemical Society (The) . . . . 29.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . 91.
Journal of the Franklin Institute . . . . 163.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . 26.
Landwirtschaftliche Jahrbücher . . . . 36.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die . . . **65. 66.**
Les Corps Gras . . . . 33.
LIEBIGs Annalen der Chemie **350—353.**
Milchwirtschaftliches Zentralblatt . . . . 3.
Milch-Zeitung . . . . 36.
Mitteilungen aus dem königlich. Materialprüfungsamt (Grofs-Lichterfelde West) . **24. 25.**
Mitteilungen der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasser-

versorgung u. Abwasserbeseitigung . . . . 1907.
Mitteilungen des K. K. technolog. Gewerbe-Museums Wien . . . . [N. F.] 16.
Monatshefte für Chemie . . . 27. 28.
Moniteur scientifique . . . . [4] 21. I.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . 54.
Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen . . . . 1906.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . 22.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie . . . . 1907. I.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . . [N. F.] 10.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . . 55.
Österreichisch-Ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . 35. 36.
Parfümeur, Der . . . . 7. 8.
Pflanzer, Der . . . . 2.
Pharmaceutical Journal, The 78. ([4] 24.)
Pharmaceutical Review . . . . . 25.
Pharmazeutische Zentralhalle . . . . 48.
Pharmazeutische Post . . . . . 40.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . 52.
Pharmaceutisch Weekblad . . . . 44.
Philosophical Magazine . . . . [6] 13.
Physikalische Zeitschrift . . . . . 8.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . . 23.
Proceedings of the Royal Society (London) . . . . 78 A. 79 A. 79 B.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . 26.
Revue générale de Chimie pure et appl. . . . . 10.
Revue internationale des falsifications . . . . 19.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie . . . . 45.
Seifensieder-Zeitung . . . . . . 34.
Sitzungsberichte der Kgl. Preuſs. Akademie der Wiss. Berlin . . . . 1907.
Skandinavisches Archiv für Physiologie . . . . 18. 19.
Stahl und Eisen . . . . 27.
Stazioni sperimentali agrarie italiane, Le . . . . 39.
Therapeutische Monatshefte . . . 21.
TSCHERMAKs mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . 25.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege . . . . . . 39.
Wiener klinische Wochenschrift . . . . 20.
Wochenschrift für Brauerei . . . 24.
Zeitschrift des allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins . . . . 45.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . 1907.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . 46.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . 20.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . 52. 53.
Zeitschrift für Biologie . 49. ([N.F.] 31.)
Zeitschrift für Chemie u. Industrie der Kolloide . . . . . 1.
Zeitschrift für chemische Apparatenkunde . . . . 2.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 30
Zeitschrift für das gesamte Schieſs- und Sprengstoffwesen . . . . 2.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . 10.
Zeitschrift für den physikal. u. chemischen Unterricht . . . 20.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 13.
Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie . . . 3. 4.
Zeitschrift für Farbenindustrie . . . . 6.
Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten . . . 55. 56.

Zeitschrift für klinische Medizin . . . . 61. 62.
Zeitschrift für Krystallographie u. Mineralogie . . . . . . 43.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle) . . . . 78.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . 13.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . 57—59.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . 50. 51.
Zeitschrift für prakt. Geologie . . . . 15.
Zeitschrift für Spiritusindustrie . . . . 30.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel . . . . 13.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie . . . . 23.
Zeitschrift für wissenschaftl. Photographie, Photophysik u. Photochemie . . . . 4.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . 31.
Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankh. I. Abt. . 42. 43.
Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten II. Abt. . . 17. 18.
Zentralblatt für die medizinischen Wissenschaften . . . . . . 45.
Zentralblatt für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie . . 1907.
Zentralblatt für Physiologie . 20. 21.

Druckfehlerberichtigungen.

Behufs größerer Deutlichkeit wird von jetzt ab (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4817 [1901]) die Zeile, in welche eine Berichtigung einzutragen ist, durch ihre senkrechte Entfernung in Millimetern von dem unter, bezw. bei den früheren Bänden neben der Seitenzahl befindlichen Strich kenntlich gemacht. Bei der ersten Seite eines jeden Heftes, welche keine Seitenzahl trägt, zählt die Entfernung von dem untersten Strich des sogen. Kopfes ab.

Zu Band **1899**. II.

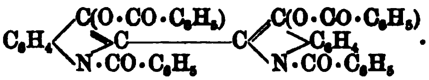
S. 1150, 85 mm v. o. rechte Spalte Vor 957 füge ein: 743.

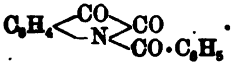
Zu Band **1903**. I.

S. 1306, 18 mm v. o. statt: *Dithiocarbonate* lies: *Dithiocarbamate*.
„ 1306, 53 mm v. o. statt: **Michael** lies; **Michel**.
„ 1475, linke Spalte, 45 mm v. o. statt: 272* lies: 372*.
„ 1475, linke Spalte, 49 mm v. o. statt: Michael lies: Michel.
„ 1475, linke Spalte, 52 mm v. o. statt: -carbonate lies: -carbamate.

Zu Band **1903**. II.

S. 106, 167 mm v. o. statt: 1365 lies: 1265.
„ 273, 21 mm v. o. statt: *Knospen* lies: *Terpentin*.
„ 835, 47 mm v. o. Formel VII. lautet wahrscheinlicher:



„ 835, 26 mm v. o. Formel VI. muß lauten: 

S. 835, 89 mm v. o. statt: **35** lies: **36**.
„ 1549, rechte Spalte, 181 mm v. o. statt: Knospen lies: Terpentin.

Zu Band **1904**. I.

S. 201, 8 mm v. o. statt: **Batelli** lies: **Battelli**.

Zu Band **1904**. II.

S. 433, 154 mm v. o. statt: 1107 lies: 433.
„ 1197, 126 mm v. o. statt: Roma **13**. lies: Roma [5] **13**.
„ 1801, rechte Spalte, 177 mm v. o. statt: Kuhn lies: Kühn.

Zu Band **1905**. II.

S. 1077, 97 mm v. o. statt: BELLINI lies: PELLINI.
„ 1077, 97 mm v. o. Hinter: *Radiums* füge ein: (vgl. C. **1904**. II. 1197).

Zu Band **1906**. I.

S. 341, 182 mm v. o. statt: δ^0 lies: ϑ^0.
„ 544, 41 mm v. o. statt: **Langfeld** lies: **Langheld**.
„ 784, 129 mm v. o. statt: Pb lies: Pt.
„ 1941, rechte Spalte, 104 mm v. o. statt: Langfeld lies: Langheld.
„ 1951, rechte Spalte, 181 mm v. o. statt: Langfeld lies: Langheld.
„ 1982, linke Spalte, 167 mm v. o. statt: Walden (F.) lies: Walden (P.).

Zu Band **1906**. II.

S. 322, 128 mm v. o. statt: $C_4H_6O_2 \cdot C_7H_6O_5$ lies: $C_4H_6N_2 \cdot C_7H_6O_5$.
„ 512, 78 mm v. o. statt: **G. Mayer** lies: **L. Meyer**.
„ 1003, 26 mm v. o. statt: *Benzyl-* lies: *Benzil-*
„ 1003, 88 mm v. o. statt: *p-Tolyldioxims* lies: *p-Tolildioxims*.
„ 1003, 97 mm v. o. statt: *p-Tolyls* lies: *p-Tolils*.
„ 1003, 108 mm v. o. statt: *p-Tolyldinitromethan* lies: *p-Tolildinitromethan*.
„ 1003, 147 mm v. o. statt: *Anisyls* lies: *Anisils*.
„ 1302, 125 mm v. o. statt: 394 lies: 494.
„ 1356, 186 mm v. o. statt: Calciumphosphat lies: Calciumsulfat.
„ 1499, 101 mm v. o. statt: *Diacetat* lies: *Diacetal*.
„ 1499, 112 mm v. o. statt: *Diacetaten* lies: *Diacetalen*.
„ 1640, 189 mm v. o. statt: Methylphosphinsäuredipropylester lies: Methylphosphinsäurediphenylester.
„ 1645, 88 mm v. o. statt: $C_{14}H_{14}O_4S_2$ lies: $C_{14}H_{14}O_6S_2$.
„ 1680, 22 mm v. o. statt: $(C_{33}H_{24}O_3N_2)$ lies: $(C_{33}H_{22}O_3N_2)$.
„ 1756, 189 mm v. o. statt: 52% lies: 62%.

S. 1784, 47 mm v. o. statt: Sulfitzellstoff lies: Natronzellstoff.

„ 1784, 51 mm v. o. statt: Natronzellstoff lies: Sulfitzellstoff.

„ 1784, 69 mm v. o. statt: 6—10 ccm lies: 6—10 Tropfen.

„ 1784, 104 mm v. o. statt: **37.** 25/8. lies: **37.** Heft 34. 25/8.

„ 1823, 39 mm v. o. statt: $C_{16}H_{14}ON_2$ lies: $C_{16}H_{16}ON_2$.

„ 1830, 161 mm v. o. statt: Kp. lies: F.

„ 1888, 170 mm v. o. statt: $C_6H_4SCH_2COHSO_3H$ lies: $C_6H_4(SCH_2CO_2H)SO_3H$.

„ 1916, rechte Spalte, 35 mm v. o. statt: Mayer (Heinr. G.) lies: Meyer (Heinr. L.).

„ 1931, linke Spalte, 186 mm v. o. streiche:
Meyer (H. G.), siehe: Heller (G.).

„ 1932, linke Spalte unten füge ein:
Meyer (Heinrich L.), siehe: Heller (G.).

„ 1932, rechte Spalte, 113—119 mm v. o. müssen lauten:
Michaelis (L.), Ultramikroskop u. seine Anwendung in der Chemie 705.
Michalski (L.), Einw. von Alkaloiden auf Küchenschaben.

Zu Band 1907. I.

S. 8, 98 mm v. o. statt: 1—90 lies: 1031—1170.

„ 21, 128 mm v. o. statt: $C_8H_{14}OS_3$ lies: $C_8H_{14}O_4S_3$.

„ 29, 66 mm v. o. statt: *Mercaptone* lies: *Mercaptane*.

„ 45, 66 mm v. o. statt: $C_{30}H_{32}O_2N_2$ lies: $C_{30}H_{32}O_2N_2$.

„ 47, 145 mm v. o. statt: $C_{12}H_{10}O_8$ lies: $C_{12}H_{10}O_3$.

„ 96, 126 mm v. o. statt: $CH_2 : CH \cdot CH_3 \cdots$ lies: $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdots$

„ 96, 180 mm v. o. statt: $C_{12}H_{18}ON_2$ lies: $C_{12}H_{18}N_2$.

„ 139, 183 mm v. o. statt: an sie lies: an sich.

„ 155, 174 mm v. o. statt: $C_{15}H_{16}O_2N$ lies: $C_{15}H_{17}O_2N$.

„ 182, 37 mm v. o. statt: *Novococain* lies: *Novocain*.

„ 192, 183 mm v. o. statt: **Trescot** lies: **Prescot**.

„ 230, 183 mm v. o. statt: $C_{11}H_{18}O_3Cl_2$ lies: $C_{11}H_{18}O_4Cl_2$.

„ 233, 102 mm v. o. statt: $Br_2C{=}CCH\cdots$ lies: $Br_2C{=}CH\cdots$

„ 233, 140 mm v. o. statt: Bromessigsäurenphenylester lies: Bromessigsäurephenylester.

„ 248, 120 mm v. o. statt: Dimethylester lies: Diäthylester.

„ 249, 109 mm v. o. statt: $C_{10}H_{18}N_3O$ lies: $C_{10}H_{19}N_3O$.

„ 250, 95 mm v. o. statt: 1-sopropyl··· lies: 1-Isopropyl···

„ 251, 74 mm v. o. statt: $C_{18}H_{21}O_4N_3$ lies: $C_{18}H_{21}O_5N_3$.

„ 253, 9 mm v. o. statt: $C_{11}H_{10}O_4N$ lies: $C_{11}H_{19}O_4N$.

„ 271, 137 mm v. o. statt: *Photochlorin* lies: *Phytochlorin*.

„ 337, 20 mm v. u. statt: $C_{19}H_{14}O_2N_2$ lies: $C_{19}H_{14}O_2N_4$.

„ 341, 145 mm v. o. statt: $C_{36}H_{30}O_4$ lies: $C_{26}H_{30}N_4$.

„ 344, 9 mm v. o. statt: $C_7H_{11}O_3N$ lies: $C_7H_{11}O_3N_3$.

„ 345, 126 mm v. o. statt: $C_{12}H_{10}N_2\cdots$ lies: $C_{18}H_{10}N_2\cdots$

„ 377, 45 mm v. o. statt: RICHTERschen lies: RIETERschen.

S. 377, 48 mm v. o. statt: **1901.** lies: **1906.**

„ 394, 52 und 78 mm v. o. statt: Co lies: Cr.

„ 408, 48 mm v. o. statt: 4'-Methyl-1,3,4,5··· lies: 4'-Methyl-2',3,4,5···

„ 456, 137 mm v. o. statt: $C_8H_{11}N_3O_2$ lies: $C_8H_{14}N_2O_2$.

„ 464, 124 mm v. o. statt: $C_{10}H_{18}O_8N_4$ lies: $C_{16}H_{16}O_8N_4$.

„ 487, 27 mm v. o. statt: *über den Nieren liegenden Drüsen* lies: *Nebennieren*.

„ 530, 137 mm v. o. statt: LÜTTICH lies: LOEWEN.

„ 531, 12 mm v. o. statt: $OP(OH)[OCH_2:(CH_2OH)_2]_2$ lies: $OP(OH)\cdot[O\cdot CH:(CH_2OH)_2]_2$.

„ 542, 134 mm v. o. statt: $C_6H(Br_3)^{1,2,3}(NO_2)_2^{3,6}$ lies: $C_6H(Br_3)^{1,2,3}(NO_2)_2^{4,6}$.

„ 546, 45 mm v. o. statt: LÜTTICH lies: LOEWEN.

„ 550, 80 mm v. o. statt: $C_{36}H_{18}O_{16}Ag$ lies: $C_{36}H_{18}O_6Ag_4$.

„ 560, 120 mm v. o. statt: $(C_6H_5)_2CHBr$··· lies: $(C_6H_5)_2CHBr_2$.

„ 578, 159 mm v. o. statt: **Oskar** lies: **Arthur.**

„ 611, 158 mm v. o. statt: 1632 lies: 1638.

„ 628, 78 mm v. o. statt: $C_7H_{10}O_4$ lies: $C_{11}H_{20}O_4$.

„ 631, 141 mm v. o. statt: $(C_3H_2)_x$ lies: $(C_3O_2)_x$.

„ 635, 61 mm v. o. statt: $C_{10}H_{11}O_2$ lies: $C_{10}H_{11}O_2Br$.

„ 675, 181 mm v. o. statt: **13.** lies: **19.**

„ 677, 81 mm v. o. statt: (S. 510) lies: (S. 515).

„ 678, 120 mm v. o. statt: $C_{76}H_{79}O_2N_{11}S_8$ lies: $C_{76}H_{79}O_{30}N_{11}S_8$.

„ 682, 55 mm v. o. statt: s-Monomethyltrichloranilid lies: s-Monomethyltrichloranilin.

„ 705, 20 mm v. o. statt: C_2H_5MgJ lies: C_3H_7MgJ.

„ 711, 98 mm v. o. statt: $C_{16}H_{18}O_3N_2$ lies: $C_{16}H_{18}O_3N_4$.

„ 712, 172 mm v. o. statt: $C_{22}H_{42}O_6$ lies: $C_{24}H_{49}O_6$.

„ 719, 80 mm v. o. statt: $C_6H_{10}N_4$··· lies: $C_6O_{10}N_4$···

„ 722, 105 mm v. o. statt: $C_{11}H_{17}O_2N$ lies: $C_{12}H_{17}O_2N$.

„ 726, 45 mm v. o. statt: $C_{19}H_{18}N_3S$ lies: $C_{19}H_{19}N_3S$.

„ 729, 20 mm v. o. statt: $C_{11}H_{14}O_2N_2$ lies: $C_{12}H_{14}O_2N_2$.

„ 762, 137 mm v. o. statt: 1 ccm Alkohollsg. lies: 1 : ccm **Alkohollsg.**

„ 806, 105 mm v. o. statt: 188° lies: 186°.

„ 812, 28 mm v. o. statt: $C_{12}H_{11}BrNO_5$ lies: $C_{12}H_{12}BrNO_5$.

„ 819, 20 mm v. o. statt: $C_{20}H_{20}N_2$ lies: $C_{28}H_{20}N_2$.

„ 823, 49 mm v. o. statt: $C_{15}H_{18}O_2N$ lies: $C_{15}H_{13}O_2N$.

„ 823, 147 mm v. o. statt: 4-Methyl-3- lies: 4-Methyl-2-

„ 841, 20 mm v. o. statt: 2,8% lies: 2,08%.

„ 847, 52 mm v. o. statt: Campherol lies: Cämpherol.

„ 862, 170 mm v. o. 77 und 99 mm v. links statt: $T_{x=0,5}$ lies: $T_{x=0,1}$.

„ 863, 69 mm v. o. statt: $AgCO_3$ lies: Ag_2CO_3.

„ 872, 84 mm v. o. statt: $C_8H_{15}O_2$ lies: $C_9H_{18}O_2$.

„ 874, 20 mm v. o. statt: $(C_{12}H_{13}O_2)Ca$ lies: $(C_{12}H_{23}O_2)Ca$.

„ 893, 179 mm v. o. statt: $C_{26}H_{52}O_9$ lies: $C_{76}H_{52}O_9$.

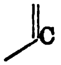
„ 902, 12 mm v. o. statt: Glucose lies: Glucoside.

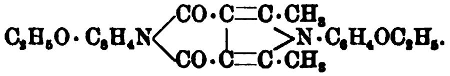
„ 925, 151 mm v. o. statt: Physik. Ch. lies: Physik. Ges.

„ 932, 34 mm v. o. statt: 107 lies: 197.

„ 934, 127 mm v. o. statt: KHg lies: KHg_2.

„ 950, 31 mm v. o. statt: $C_3H_6O_4N_4$ lies: $C_7H_6O_4N_4$.

S. 956, 119 mm v. o. statt: $C_{22}H_{22}O_2N_4S$ lies: $C_{24}H_{22}O_2N_4S$.
„ 956, 148 mm v. o. statt: $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ lies: $C_{12}H_{14}O_2N_4S$.
„ 968, 52 mm v. o. statt: Isonitroacetylaceton lies: Isonitroso-acetylaceton.
„ 970, 27 mm v. o. statt: *3-Isonitrosobenzylacetons* lies: *3-Isonitroso-benzoylacetons.*
„ 975, 165 mm v. o. statt: 4-Ketochin- lies: 4-Ketodihydrochin-
„ 979, 52 mm v. o. statt: **1906**. II. lies: **1906**. I.
„ 1035, 44 mm v. o. statt: $C_{14}H_6O_9(C_2H_3O)_2$ lies: $C_{14}H_6O_9(C_2H_3O)_5$.
„ 1035, 125 mm v. o. statt: **37**. 3235; C. **1904**. II. 1030 lies: **36**. 3235; C. **1903**. II. 941.
„ 1039, 187 mm v. o. statt: -dicyclohexan lies: -dicyclohexen.
„ 1040, 105 mm v. o. statt: $C_{24}H_{28}O_3N_2$ lies: $C_{21}H_{28}O_3N_2$.
„ 1040, 125 mm v. o. in Formel IV. statt: $\diagdown\overset{|}{C}(CH_3)NH\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ lies: $\diagdown\overset{|}{C}(CH_3)NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$.
„ 1040, 187 mm v. o. statt: $C_{12}H_{17}O_3N_2$ lies: $C_{12}H_{17}O_3N_3$.
„ 1041, 59 mm und 88 mm v. o. statt: $C_{12}H_{17}O_3N_2$ lies: $C_{12}H_{17}O_3N_3$.
„ 1041, 187 mm v. o. statt: $C_{19}H_{27}O_2N_3$ lies: $C_{19}H_{25}O_2N_3$.
„ 1043, 45 mm v. o. statt: $C_{40}H_{32}O_2$ lies: $C_{40}H_{32}N_2$.
„ 1043, 144 mm v. o. statt: 118° lies: 218°.
„ 1044, 160 mm v. o. in Formel I. statt:  lies:
„ 1044 Formel III. muß heißen:



„ 1045, 18 mm v. o. statt: -dicarbonsäure lies: -dicarbonsäuremethylester.
„ 1045, 95 mm v. o. statt: $C_{26}H_{36}O_3N_2$ lies: $C_{26}H_{36}O_6N_2$.
„ 1053, 9 mm v. o. statt: $C_{18}H_{20}O_{10}$ lies: $C_{18}H_{22}O_{10}$.
„ 1073, 34 mm v. o. statt: ccm lies: cbm.
„ 1099, 71 mm v. o. statt: 2 NaOH lies: 8 NaOH.
„ 1099, 75 und 86 mm v. o. statt: HCOOH lies: HCOH.
„ 1099, 122 mm v. o. statt: 3 HCOOH lies: 3 HCOH.
„ 1120, 62 mm v. o. statt: $CO_2H\cdot C_6H_2(OH)CON\cdot C_6H_5$ lies: $CO_2H\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$.
„ 1127, 180 mm v. o. statt: $C_{14}H_9N_5SN$ lies: $C_{14}H_9O_5SN$.
„ 1130, 55 mm v. o. statt: $C_{10}H_7O_2$: lies: $C_{10}H_6O_2$:
„ 1180, 52 mm v. o. statt: δ,γ- lies: α,γ-
„ 1183, 68 mm v. o. statt: $C_{11}H_{20}O_6N_6$ lies: $C_{11}H_{18}O_6N_6$.
„ 1184, 66 mm v. o. statt: $C_{21}H_{32}O_4N_2$ lies: $C_{11}H_{18}O_4N_2$.
„ 1184, 72 mm v. o. statt: $C_{21}H_{13}O_6N_6$ lies: $C_{11}H_{18}O_6N_6$.
„ 1189, 117 mm v. o. statt: 2,4,6-Tribromphenylamino··· lies: 2,4,6-Tribromphenylimino···
„ 1203, 29 mm v. o. statt: $\cdot CH_3\cdot C(CO\cdot$ ··· lies: $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot$ ···
„ 1205, 64 mm v. o. statt: $C_6H_5OCS\diagup$ lies: $C_2H_5OCS\diagup$.
„ 1211, 9 mm v. o. statt: WENOGRADSKIS lies: WINOGRADSKIS.
„ 1243, 59 mm v. o. statt: **B. Gruner** lies: **P. Gruner.**
„ 1262, 121 mm v. o. statt: 1-Acetyl- lies: 3-Acetyl-

S. 1351, 122 mm v. o., 41 mm v. links statt: W. lies: Wolfram.

„ 1364, 170 mm v. o. statt: $C_6H_4(NO)_2\cdots$ lies: $C_6H_4(NO_2)\cdots$

„ 1407, 140 mm v. o. statt: $C_{18}H_{15}O_2N$ lies: $C_8H_{15}O_2N$.

„ 1408, 113 mm v. o. statt: $C_7H_{10}O_2Br$ lies: $C_7H_{10}O_2Br_2$.

„ 1526, 119 mm v. o. statt: Cyamin lies: Cyanin.

„ 1541, 150 mm v. o. statt: $C_{24}H_{20}$ lies: $C_{10}H_{20}$.

„ 1573, 87 mm v. o. statt: $Na_2 \cdot C_{14}H_2O_4N_2$ lies: $Na_2C_{14}H_8O_4N_4$.

„ 1587, 143 mm v. o. in Formel 8 statt: $CH_3 \cdot COOH{-}C{=}$ lies: $COOH{-}C{=}$

„ 1590, 81 mm v. o. statt: $C_{10}H_{19}O_3N$ lies: $C_{10}H_{19}O_2N$.

„ 1655, 5 mm v. o. und S. 1830 (rechte Spalte) 163 mm v. o. statt: Crossmann lies: Grossmann.

„ 1661, 118 mm v. o. statt: WATTENBERG lies: WARTENBERG.

„ 1721, 51 mm v. o. statt: Methyläthylcarbinol in Methyläthylketon lies: Methyläthylketon zu Methyläthylcarbinol.

„ 1867, rechte Spalte schalte ein: Prescot, siehe: Tolman.

„ 1879, rechte Spalte, statt: Tolman u. Trescot lies: Tolman u. Prescot.

PERIODICAL